

Biodegradowalne poliestry alifatyczne otrzymywane z dimeryzowanego kwasu tłuszczowego

Agnieszka Kozłowska*

Obiektem przedstawionych badań są nowe poliestrowe układy biodegradowalne, otrzymywane zarówno z surowców pochodzenia naturalnego (uwodorniony dimer kwasu tłuszczowego, tj. kwas dilinoleinowy), jak i surowców petrochemicznych (małocząsteczkowe alifatyczne kwasy dikarboksylowe – kwas bursztynowy oraz 1,4-butanodiol).

W pracy opisano sposób otrzymywania poliestrów metodą polikondensacji w stopie oraz wyniki badań właściwości serii kopolimerów o zmiennym udziale wagowym komponentów użytych do syntezy. Przedstawiono również wyniki wstępnych badań podatności otrzymanych poliestrów na biodegradację, prowadzoną w kontrolowanych warunkach laboratoryjnych.

Słowa kluczowe: poliestry alifatyczne, biodegradacja

Biodegradable aliphatic polyesters prepared from dimerized fatty acid

The new aliphatic polyesters prepared from natural raw materials (hydrogenated dimer of fatty acid, dilinoleic acid) as well as petrochemical materials (low-molecular weight carboxylic acids – succinic acid, 1,4-butanediol) were objects of studies presented in paper.

The synthesis method by polycondensation in the melt and characterization of copolymers series with variable components content were described. Results of preliminary studies on susceptibility on biodegradation prepared polyesters, carried out in controlled laboratory condition, were also presented.

Key words: aliphatic polyesters, biodegradation

1. Wstęp

Materiały polimerowe stosowane zarówno w technice, jak i w życiu codziennym, mimo doskonałych właściwości użytkowych, po wykorzystaniu stanowią uciążliwy balast dla środowiska. Alternatywą dla tworzyw polimerowych wymagających recyklingu jest projektowanie i produkcja takich materiałów, które mogą być w krótkim czasie rozłożone i „wchłonięte” przez środowisko. W ostatnich latach wiele uwagi poświęca się poszukiwaniom technologii wytwarzania polimerów, które mają cechy zbliżone do powszechnie stosowanych polimerów syntetycznych, lecz ulegają degradacji w środowisku, głównie pod wpływem drobnoustrojów (bakterii i grzybów). Obiecującą pod tym względem grupą polimerów biodegradowalnych są poliestry alifatyczne i ich liczne modyfikacje [1-6].

Obiektem badań przedstawionych w pracy są nowe poliestrowe układy biodegradowalne, otrzymywane zarówno z surowców pochodzenia naturalnego (uwo-

dorniony dimer kwasu tłuszczowego, tj. kwas dilinoleinowy), jak i surowców petrochemicznych (małocząsteczkowe alifatyczne kwasy dikarboksylowe oraz 1,4-butanodiol). Celem pracy było porównanie zmian właściwości fizykochemicznych kopoliestrów podczas biodegradacji w podłożu kompostowym w warunkach termofilnych.

2. Część eksperymentalna

Materiały

Dimeryzowany kwas tłuszczowy, nasycony dimer kwasu dilinoleinowego (DLA) – nazwa handlowa Pri-pol 1009, ciężar cząsteczkowy ok. 570, Uniqema Chemie BV, Gouda, Holandia; kwas bursztynowy (KB) – Aldrich Chemical Company oraz 1,4-butanodiol (1,4-BD) – BASF, Niemcy

Synteza

Proces otrzymywania kopoliestrów alifatycznych przebiegał w dwóch zasadniczych etapach: estryfikacji

* Politechnika Szczecińska, Instytut Polimerów, Zakład Biomateriałów i Technologii Mikrobiologicznych, Szczecin

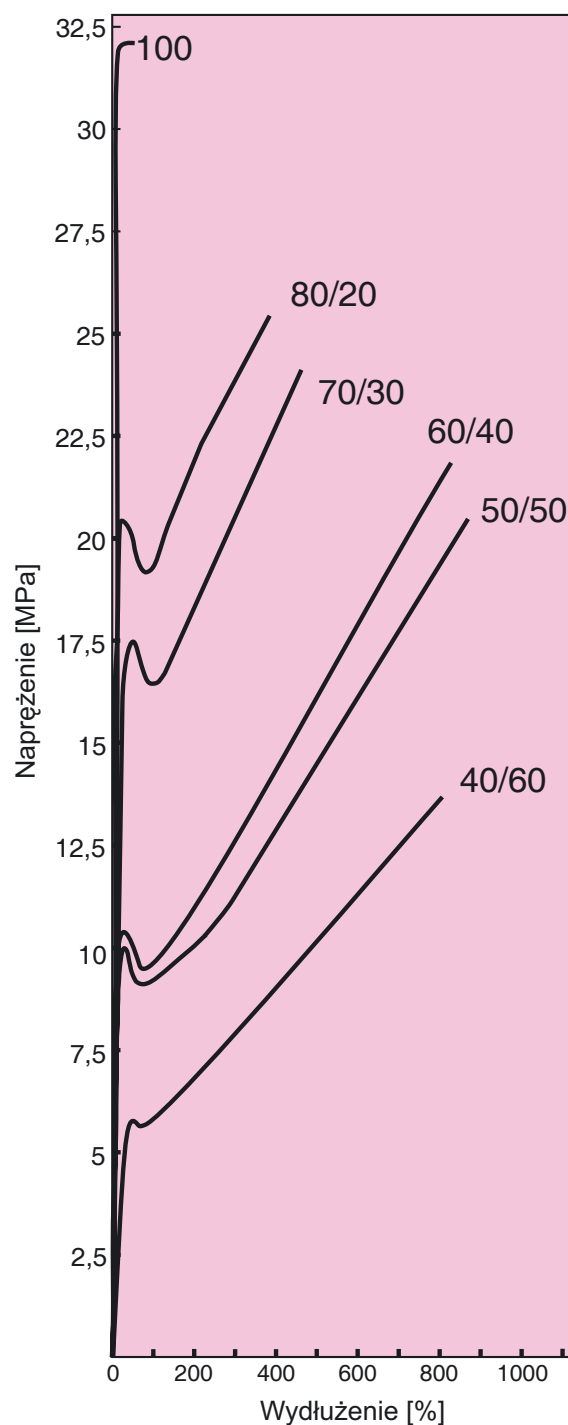
kwasów dikarboksylowych z diolem oraz polikondensacji w stopie. Estryfikacja z wydzieleniem cząsteczek wody przebiegała w temperaturze 200°C, w obecności katalizatora magnezowo-tytanowego. Do estryfikacji użyto kwasu bursztynowego, dimeryzowanego kwasu tłuszczowego oraz 1,4-butanodiolu (BD) w stosunku molowym kwas:diol równym 1:2,2. Postęp reakcji określano na podstawie pomiarów zmian liczby kwasowej. Z chwilą zakończenia etapu estryfikacji, po ok. 3 godzinach, do reaktora wprowadzono następną porcję katalizatora magnezowo-tytanowego i obniżono ciśnienie. Polikondensację prowadzono w temperaturze 245°C, pod zmniejszonym ciśnieniem ok. 0,4 hPa przez ok. 4 godziny. W reakcji wydzieliał się nadmiar BD. Po zakończeniu tego etapu polimer wytłaczano azotem pod ciśnieniem około 3-4 atm.

Metody badań

- Pomiar temperatury topnienia (T_m) metodą optyczną przeprowadzono mikroskopem Boetiusa firmy Fraz Kunster Nacht KG typ HMK. Stolik grzejny ogrzewano z szybkością 4 °C/min. Oznaczono T_{m1} (rozmycie ostrych konturów próbki) i T_{m2} (próbka przybiera kształt kropli).
- Gęstość wyznaczono metodą piknometryczną stosowaną do tworzyw sztucznych. Oznaczenie przeprowadzono zgodnie z normą PN-92/C-89035.
- Do oznaczania właściwości mechanicznych przy rozciąganiu wykorzystywano maszynę wytrzymałościową Instron TMM. Pomiary naprężenia i wydłużenia przy rozciąganiu prowadzono przy prędkości rozciągania próbki 20 cm/min. Oznaczenie przeprowadzono wg PN-81/C-89034.
- Pomiary metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) wykonywano stosując urządzenie TA Instruments (DSC-910), przy szybkości ogrzewania i chłodzenia 10 °C/min w zakresie temperatury od -100 do 250°C.
- Test glebowy biodegradacji był wykonany na foliach o grubości ok. 0,5 mm o wymiarach 60×60 mm. Inkubacja prowadzona była przez 3 miesiące, w temperaturze 50 °C w podłożu kompostowym będącym mieszaniną piasku kwarcowego i kompostu w stosunku 1:1. Podłoże kompostowe nawilżano do uzyskania 40% wilgotności, pH=5,75, natomiast sucha masa podłoża wynosiła 68,5%.

3. Omówienie wyników

W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymano serię kopolimerów, których skład oraz wybrane właściwości fizykochemiczne zostały przedstawione w tabeli 1. Badane kopoliestry odznaczały się temperaturami topnienia typowymi dla polimerów alifatycznych, temperatury początku topnienia zawierały się w granicach 92-106°C, a końca topnienia w granicach 96-116°C. Stwierdzono wzrost temperatury topnienia wraz ze wzrostem zawartości estru kwasu bursztynowego. Po-



Rys.1. Właściwości mechaniczne kopolimerów
Fig. 1. Mechanical properties of copolymers

dobną zależność można zaobserwować analizując wyniki pomiarów granicznej liczby lepkościowej oraz gęstości.

Wyniki pomiarów właściwości wytrzymałościowych badanej serii polimerów przedstawiono na rysunku 1. Poliestry charakteryzują się bardzo dobrą elastycznością, a kształt krzywej naprężenie-wydłużenie jest typowy dla elastomerów termoplastycznych. Naprężenie zrywające oraz granica plastyczności wzrastają wraz ze wzrostem udziału estru kwasu bursztynowego; w przypadku homopolimeru (100% zawartości bur-

sztynianu butylenowego) jako typowego termoplastu o dużej krystaliczności następuje zerwanie bez granicy plastyczności. Ten polimer ma również małe wydłużenie przy zerwaniu, w przeciwieństwie do kopoliestrów o wzrastającym udziale fazy amorficznej powiązanej z dimeryzowanym kwasem tłuszczowym.

Tabela 1. Skład i wybrane właściwości kopolimerów
Table 1. Composition and selected properties of copolymers

Lp.	Udział wag. estru KB, %	Udział wag. estru DLA, %	T _{m1} , °C	T _{m2} , °C	GLL, dl/g	d, g/cm ³
1	100	0	106	116	1,483	1,4309
2	80	20	104	110	1,390	1,3645
3	70	30	101	109	1,415	1,3241
4	60	40	98	105	1,401	1,2448
5	50	50	97	102	1,209	1,2306

T_{m1}, T_{m2} – temperatury początku i końca topnienia oznaczone metodą Boetiusa / beginning and ending melting point temperature by Boetius method;

GLL – graniczna liczba lepkościowa oznaczana w chloroformie w 25°C / limiting viscosity number in chloroform

d – gęstość oznaczana metodą piknometryczną / density by pycnometric method

Przemiany fazowe związane z topnieniem, krystalizacją oraz przejściem szklistym badano metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) – tabela 2. Wyniki tych badań potwierdziły wcześniejsze obserwacje, iż temperatura topnienia i krystalizacji jest ściśle związana z udziałem bursztynianu w kopolimerze i wraz ze zwiększeniem jego zawartości wzrastają wartości tych temperatur. Natomiast za wysokość temperatury zeszklenia odpowiada faza amorficzna tworzona przez DLA.

Tabela 2. Właściwości termiczne badane metodą DSC
Table 2. Thermal properties by DSC method

Lp.	Udział wag. estru KB, %	T _m , °C	ΔH _m , J/g	T _c , °C	ΔH _c , J/g	T _g , °C	Δc _p , J/g·K
1	100	115,1	95,2	65,19	76,26	-37,18	0,20
2	80	109,6	66,66	50,46	58,22	-47,95	0,26
3	70	104,9	50,91	46,57	58,5	-47,95	0,20
4	60	94,06	46,87	24,34	45,8	-58,13	0,32
5	50	90,98	45,04	28,36	44,12	-61,43	0,38
6	40	77,76	32,15	-5,66	12,48	-62,22	0,38

T_m – temperatura topnienia;

ΔH_m – entalpia topnienia;

T_c – temperatura krystalizacji;

ΔH_c – entalpia krystalizacji;

T_g – temperatura zeszklenia fazy amorficznej;

Δc_p – ciepło właściwe

Biodegradacja badanych kopoliestrów w podłożu kompostowym w warunkach termofilnych przebiegała szybko, o czym świadczy silny wzrost mikroorganizmów na próbkach (rys. 2). W badanej serii kopolimerów najszybszej dezintegracji uległ homopolimer bursztynianu butylenowego, natomiast wprowadzenie do układu polimerowego 20% zawartości estru dimeryzowanego kwasu tłuszczowego zakłóca proces degradacji. Jednakże dalszy wzrost udziału kwasu tłuszczowego w badanej serii kopoliestrów powoduje zwiększenie stopnia biodegradacji.

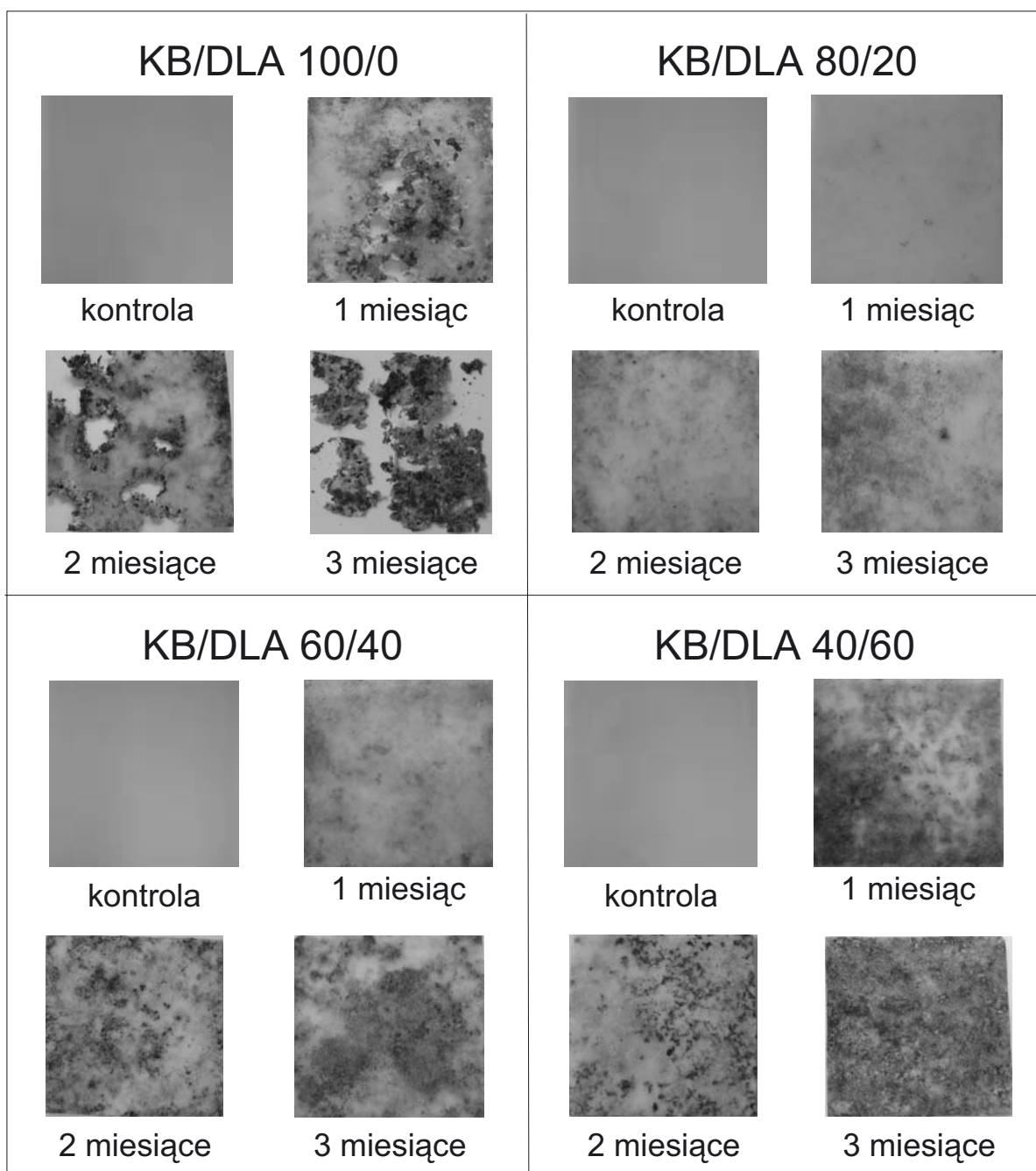
Zjawisko to można wytłumaczyć najprawdopodobniej zmianą mechanizmu biodegradacji. W przypadku czystego polibursztynianu, mimo wysokiej krystaliczności tego polimeru, podatne na działanie degradacji hydrolytycznej grupy estrowe znajdują się w bliskiej odległości w stosunku do siebie, ułatwiając tym samym dezintegrację polimeru. Wprowadzenie pochodnej kwasu linoleinowego o silnie hydrofobowym charakterze i długim łańcuchu powoduje zmniejszenie podatności na degradację hydrolytyczną, a tym samym spowolnienie biodegradacji, co można zauważyć po dodaniu już niewielkiej ilości dimeryzowanego kwasu tłuszczowego do makrocząsteczek bursztynianu. Postępująca biodegradacja wraz ze zwiększeniem ilości DLA w polimerze może zatem sugerować, że w tym przypadku zmienia się jej charakter, a głównym mechanizmem nie jest degradacja hydrolytyczna, ale to, że pochodna kwasu tłuszczowego stanowi pożywkę dla mikroorganizmów.

Ubytek masy badanych polimerów w czasie degradacji przedstawiono na rys. 3. Największy ubytek masy po upływie miesiąca wykazywał homopolimer bursztynianu butylenu (KB 100). W przypadku polimerów z dodatkiem dimeryzowanego kwasu tłuszczowego największy ubytek masy zaobserwowano w kopoliestrze o proporcji KB/DLA 40:60, natomiast najmniejszy w KB/DLA 80:20.

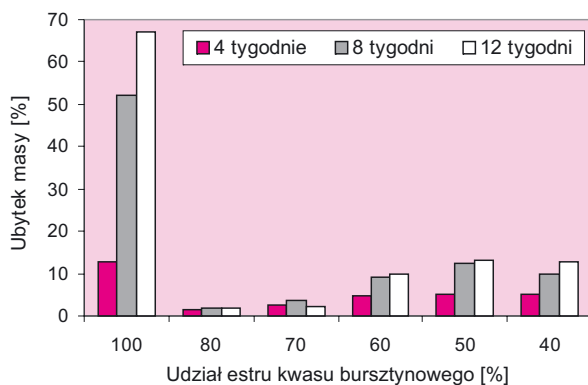
Próbki polimerów po degradacji zawierały także drobnoustroje, którymi w trakcie inkubacji porosły próbki. Z tego powodu próbki rozpuszczono w chloroformie w celu oddzielenia polimeru od drobnoustrojów. Zgodnie z oczekiwaniami największy udział biomasy zaobserwowano w KB 100, natomiast najmniejszy w KB/DLA 80:20. W próbce KB/DLA 40:60 udział drobnoustrojów wzrastał wraz z upływem czasu degradacji. W pozostałych polimerach nie zaobserwowano stałych zmian ilości drobnoustrojów w czasie (rys. 4).

4. Podsumowanie i wnioski

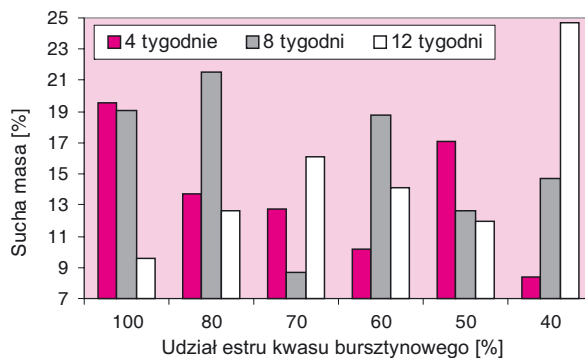
W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymano serię kopolimerów, których skład wyraźnie determinuje uzyskane właściwości. Kształt krzywej „naprężenie – wydłużenie” zbadanych kopolimerów potwierdza, że są one elastomerami termoplastycznymi. Badania DSC



Rys. 2. Wizualne porównanie zmian podczas degradacji
Fig. 2. Visual comparison of changes during degradation



Rys. 3. Ubytek masy poliesterów podczas inkubacji
Fig. 3. Loss mass of polyester during incubation time



Rys. 4. Sucha masa drobnoustrojów
Fig. 4. Dry mass of microorganisms

także potwierdzają fazową strukturę charakterystyczną dla elastomerów termoplastycznych.

Uzyskane wyniki świadczą o podatności badanych kopoliestrów na biodegradację w podłożu kompostowym, w warunkach termofilnych. Podatność ta uzależniona była od zawartości kwasu bursztynowego. Wyniki uzyskane podczas pomiarów ubytku masy, oceny wzrostu drobnoustrojów, wskazują, że najbardziej podatny na degradację jest homopolimer bursztynianu butylenu i kopoliester KB/DLA 40:60.

Literatura

1. Kyrikou J., Briassoulis D.: *J. Polym. Environ.*, 2007, **15**, 125

2. Vert M., Feijen J., Albertsson A., Scott G., Chiellini E.: *Biodegradable polymers and Plastics*. Royal Soc. Chem., Cambridge, 1993
3. Gan Z., Kuwabara K., Yamamoto M., Abe H., Doi Y.: *Polym. Degr. Sta.*, 2004, **83**, 289
4. Chandura R., Rustgi R.: *Prog. Polym. Sci.*, 1998, **23**, 1273
5. Atthoff B., Hilborn J.: *Applied Biomaterials*, 2002, **80B**, 121
6. Lindström A., Albertsson A., Hakkarainen M.: *Polym. Degr. Stab.*, 2004, **83**, 487

ERRATA

Do spisu treści Elastomerów nr 6/2007 wkładły się błędy, za które przepraszamy Autorów i Czytelników. Prawidłowa wersja jest następująca:

Spis treści

Contents

<i>Mirosława El-Fray</i> – Polimery w medycynie	3	<i>Mirosława El-Fray</i> – Polymer materials in medicine . . .	3
<i>Magdalena Kmiotek, Władysław M. Rzymiski</i> – Mieszani- ny karboksylowanego kauczuku butadienowo-akryloni- trylowego i maleinowanego kopolimeru etylenu – siecio- wanie i wybrane właściwości	7	<i>Magdalena Kmiotek, Władysław M. Rzymiski</i> – Blends of carboxylated butadiene-acrylonitrile rubber and maleated ethylene copolymer – study on curing and pro- perties	7
<i>Zbigniew P. Zagórski, Wojciech Głuszewski</i> – Radiacyjna modyfikacja elastomerów	15	<i>Zbigniew P. Zagórski, Wojciech Głuszewski</i> – Modifica- tion of elastomers by ionizing radiation	15
<i>Dariusz M. Bieliński, Otmar Dobrowolski, Grzegorz Nyszko, Maria Rajkiewicz</i> – Zastosowanie termowizji w badaniach trybologicznych materiałów polimerowych	20	<i>Dariusz M. Bieliński, Otmar Dobrowolski, Grzegorz Nyszko, Maria Rajkiewicz</i> – Application of thermovision in tribological investigations of polymer materials	20
<i>Alicja Miłaszewska-Pieczynska</i> – 60-lecie Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szcze- cińskiej	26	<i>Alicja Miłaszewska-Pieczynska</i> – 60 years of the Faculty of Technology and Chemical Engineering, Szczecin Uni- versity of Technology	26
<i>Lech Ciechanowicz</i> – Z kraju	36	<i>Lech Ciechanowicz</i> – Home news	36
<i>Lech Ciechanowicz</i> – Ze świata	39	<i>Lech Ciechanowicz</i> – World news	39
<i>Dorota Gniadzik-Caban</i> – Targi Przemysłu Gumowego TOPGUM, 8-10 listopada 2007, Kielce	41	<i>Dorota Gniadzik-Caban</i> – Fair of Rubber Industry TOP- GUM, 8-10 November 2007, Kielce, Poland	41
<i>Beata Jaśkiewicz</i> – XII Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna ELASTOMERY 2007 „PRZE- MYŚL GUMOWY – NAUKA i PRAKTYKA”, 14-16 listopada 2007, Warszawa	43	<i>Beata Jaśkiewicz</i> – XII th International Science and Technology Conference ELASTOMERS 2007 “RUB- BER INDUSTRY – SCIENCE & PRACTICE”, 14-16 November 2007, Warsaw	43
<i>Lech Ciechanowicz</i> – Nowości wydawnicze	46	<i>Lech Ciechanowicz</i> – Editorial news	46
<i>Beata Jaśkiewicz, Alicja Zacharska</i> – Co piszą inni	47	<i>Beata Jaśkiewicz, Alicja Zacharska</i> – Review of other journals	47
Spis treści tomu 11 (2007)	52	Contents of volume 11 (2007)	54
Rocznik 11(2007) – Wykaz Autorów	56	Volume 11(2007) – Index of Authors	56