

KATARZYNA KRASOWSKA¹⁾, JOANNA BRZESKA¹⁾, MARIA RUTKOWSKA^{1)*},
PIOTR DACKO²⁾, MICHAŁ SOBOTA²⁾, MAREK KOWALCZUK²⁾

Wpływ modyfikacji poli(D,L-laktydu) dodatkiem poli[(R,S)-3-hydroksymaślanu] na przebieg jego degradacji w środowiskach naturalnych

Streszczenie — Przedstawiono wyniki badań degradacji środowiskowej niemodyfikowanego i modyfikowanego za pomocą amorficznego poli[(R,S)-3-hydroksymaślanu] (a-PHB) poli(D,L-laktydu) (PLA), w warunkach naturalnych — w przyrodzie kompostowej z osadem czynnym bądź w wodzie Morza Bałtyckiego. Podczas degradacji kontrolowano zmiany kilku ważnych charakterystycznych parametrów obydwu tych środowisk. Proces degradacji PLA w zastosowanych warunkach charakteryzowano natomiast na podstawie zmian makroskopowych powierzchni, zmian masy, ciężaru cząsteczkowego i składu próbek. Stwierdzono, że szybkość rozkładu PLA zależy zarówno od rodzaju środowiska (proces degradacji w kompoście zachodzi szybciej, niż w wodzie morskiej), jak i od warunków w nim panujących. Obecność a-PHB przyspiesza badany proces, który przebiega tym szybciej, im większa jest zawartość tego modyfikatora. Ustalono, że degradacja PLA w naturalnych środowiskach jest rezultatem hydrolizy enzymatycznej i hydrolizy chemicznej wiązań estrowych. W środowisku wody morskiej przebiega hydroliza chemiczna, natomiast w kompoście występują obydwa mechanizmy, z przewagą działania enzymów.

Słowa kluczowe: poli(D,L-laktyd), poli[(R,S)-3-hydroksymaślan], degradacja środowiskowa, woda morska, kompost z osadem czynnym, hydroliza enzymatyczna, hydroliza chemiczna.

THE EFFECT OF POLY(D,L-LACTIDE) MODIFICATION WITH POLI[(R,S)-3-HYDROXYBUTYRATE] ON THE COURSE OF ITS DEGRADATION IN NATURAL ENVIRONMENTS

Summary — The results of environmental degradation of poly(D,L-lactide) (PLA), unmodified or modified with amorphous poly[(R,S)-3-hydroxybutyrate] (a-PHB), in the compost pile with activated sludge or in the Baltic Sea water were presented. The changes of characteristic parameters of both these environments were monitored during the degradation process (Table 1 and 2). The processes of samples degradation in the applied natural conditions were characterized by macroscopic surfaces' changes (Fig. 1) as well as by changes of samples weights (Table 3), molecular weights (Fig. 2) and mixtures compositions (Table 4). It was found that PLA degradation rate depended both on environment type and its conditions. Namely, degradation process is faster in the compost than in sea water. The presence of a-PHB accelerates the degradation process and the greater modifier content the faster degradation (Fig. 3). It was stated that PLA degradation in the natural environments results from both enzymatic hydrolysis and chemical hydrolysis of ester bonds. In sea water environment the chemical hydrolysis runs while in the compost both mechanisms act with predominant role of enzymatic one.

Key words: poli(D,L-lactide), poli[(R,S)-3-hydroxybutyrate], degradation in natural environments, sea water, compost with activated sludge, enzymatic hydrolysis, chemical hydrolysis.

W celu ograniczenia stale rosnących ilości odpadów z tworzyw wielkocząsteczkowych wiele uwagi w ostatnich latach poświęca się poszukiwaniu nowych bądź na modyfikacji już istniejących biodegradowalnych materiałów polimerowych [1]. Tego rodzaju materiały muszą charakteryzować się właściwościami jak najbardziej zbliżonymi do cech powszechnie stosowanych handlowych produktów niebiodegradowalnych, a jednocześnie

nie, po wykorzystaniu, nie mogą stanowić uciążliwego balastu dla środowiska naturalnego. Ponieważ znaczna część wyprodukowanych materiałów wcześniej lub później staje się odpadami, to istnieje prawdopodobieństwo, że również wykorzystane biodegradowalne materiały polimerowe będą zalegały w miejscach nieodpowiednich, tak jak w przypadku typowych zużytkowanych materiałów polimerowych („dzikie” zaśmiecanie lasów, parków bądź topienie w morzach i jeziorach).

Wyczerpywanie zasobów surowców petrochemicznych a także powstające nowe przepisy prawne dotyczące ochrony środowiska są przyczyną rosnącego zainteresowania zarówno nauki, jak i przemysłu polimerowymi

¹⁾ Akademia Morska, Katedra Chemii i Towaroznawstwa Przemysłowego, ul. Morska 83, 81-225 Gdynia.

²⁾ Polska Akademia Nauk, Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych, ul. Marii Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze.

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: rutmaria@am.gdynia.pl

materiałami biodegradowalnymi uzyskanymi z surowców odnawialnych [2, 3]. Dlatego też polilaktyd (PLA) uznano za polimer przyszłości, może on być bowiem wytwarzany z surowców nie tylko petrochemicznych, ale również z odnawialnych (kwas mlekowy); dodatkowo, bardzo istotny impuls do rozwoju badań stanowi jego biodegradowalność.

Przewiduje się, że w najbliższym czasie zwiększy się wykorzystanie polilaktydu w gałęziach przemysłu wytwarzających elementy wyposażenia wnętrz, materiały higieniczne, materiały ochronne w budownictwie i rolnictwie, sieci rybackie a także pojemniki na odpady komunalne, produkty jednorazowego użytku oraz materiały do opakowań [4].

W badaniach dotyczących modyfikacji PLA, prowadzących do poprawy właściwości i zwiększenia jego konkurencyjności na rynku biodegradowalnych materiałów polimerowych, zwrócono uwagę na możliwość wykorzystania w charakterze efektywnego modyfikatora polilaktydu amorficznego poli[(R,S)-3-hydroksymaślanu] (a-PHB), syntetyzowanego na drodze polimeryzacji β -butyrolaktonu wobec aktywowanych inicjatorów anionowych [5].

Z opublikowanych już wyników badań wiadomo, że degradacja polilaktydu w warunkach biotycznych i abiotycznych może być katalizowana zarówno enzymatycznie, jak i chemicznie jednak mechanizmy takich procesów znacznie się różnią [6–9]. Degradacja enzymatyczna przebiega tylko na powierzchni materiału i przejawia się zarówno jej erozją, jak i ubytkiem masy. Podczas hydrolizy chemicznej obserwuje się natomiast zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego wynikające z „ciąćcia” łańcucha polimerowego.

W przedstawionej w dalszym tekście pracy dokonano weryfikacji danych literaturowych dotyczących charakteru degradacji PLA w modelowych warunkach środowiska wyizolowanych mikroorganizmów, grzybów lub enzymów [10–13] z wynikami uzyskanymi na drodze zbadania przebiegu degradacji prowadzonej w zmiennym środowisku naturalnym (warunki synergistycznego działania różnych kultur mikroorganizmów). Ponadto określono wpływ modyfikacji poli(D,L-laktydu) amorficznym poli[(R,S)-3-hydroksymaślanem] na charakter jego degradacji w takim właśnie środowisku.

CEŁŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Badaniami objęto:

— poli(D,L-laktyd) niemodyfikowany o zawartości merów [D] = 12 % (PLA), produkt firmy Galactic (oznaczona metodą GPC wartość M_n wynosiła 42 000);

— poli(D,L-laktyd) modyfikowany (na drodze mechanicznego zmieszania) dodatkiem amorficznego poli[(R,S)-3-hydroksymaślanu] (a-PHB), zsyntetyzowany w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych

PAN [14, 15] o M_n (GPC) = 6000) w ilości 5, 10 lub 20 % mas.

Przygotowanie próbek

Degradacji poddano próbki w postaci monofilamentów (żyłek) średnicy ok. 0,1 cm i długości 10 cm, wytworzonych w laboratoryjnej wyciśnarce jednoślindakowej (średnica ślimaka 12 mm, 4 strefy grzania, ZMP-TW Gliwice).

Środowisko degradacji

Degradację niemodyfikowanego i modyfikowanego PLA prowadzono w dwóch naturalnych środowiskach, którymi były:

— Pryzma kompostowa z udziałem osadu czynnego, stanowiącego wyspecjalizowaną biocenozę 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). Zniszczono w ten sposób zawarte w osadzie chorobotwórcze bakterie i jaja pasożytów, odkwaszono środowisko oraz nadano osadowej masie ziemistą, gruzelkowatą strukturę. Próbki PLA umieszczono w specjalnym koszu w środku pryzmy kompostowej, dodatkowo obłożonej słomą w celu utrzymania w niej odpowiednich warunków dla rozwoju mikroorganizmów (temperatury i wilgotności). Pryzmę tę utworzono na terenie gdyńskiej oczyszczalni ścieków.

— Woda morska przy Nabrzeżu Norweskim w Gdyni, gdzie umieszczono kosz wykonany z perforowanej blachy ocynkowanej, zawierający próbki PLA. Kosz ten zawieszono na linie na głębokości dwóch metrów pod powierzchnią morza; jego perforacja umożliwiała zarówno swobodny przepływ wody morskiej, jak i dostęp do degradowanego materiału mikroorganizmów oraz rozpuszczonych w wodzie enzymów.

Metodyka badań

Charakterystyka środowiska degradacji

a) W celu określenia zmiany warunków panujących w kompoście w zależności od pory roku kontrolowano następujące charakterystyczne jego parametry:

— temperaturę,
— wartość pH (przy użyciu pH-metru Teleko model N 5172f),

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

— aktywność dehydrogenaz w kompoście [16] w wyniku pomiaru ilości trifenyloformazanu (TF) wytworzonego z chlorku trifenyloctanowego metodą

spektrofotometryczną (kolorymetr Specol, długość fali 490 nm).

b) Warunki panujące w środowisku wody morskiej charakteryzowano na podstawie parametrów wody Morza Bałtyckiego uzyskiwanych z Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej w Gdyni, mianowicie: temperatury, wartości pH, zasolenia oraz zawartości Cl^- i O_2 .

Charakterystyka polimerów

Stopień degradacji w kompoście i w wodzie morskiej PLA niemodyfikowanego i modyfikowanego za pomocą a-PHB oceniano w toku tego procesu badając:

— Zmiany masy (w %) próbek za pomocą wagi Gi bertini E 42s.

— Liczbowo średni ciężar cząsteczkowy metodą chromatografii żelowej (GPC) z zastosowaniem chromatografu Spectra-Physics 8800. Analizę prowadzono w chloroformie, w temp. 35 °C z szybkością przepływu eluenta 1 ml/min.

— Skład mieszanin z udziałem a-PHB z wykorzystaniem protonowego rezonansu jądrowego (^1H NMR) przy użyciu spektrometru Varian VXR-300. Pomiar wykonywano w deuterowanym chloroformie (CDCl_3), stosując jako wzorzec wewnętrzny tetrametylosilan (TMS). Zmiany składu śledzono na podstawie pomiaru intensywności sygnałów odpowiadających obszarom grup metylowych a-PHB i PLA, odpowiednio, 1,263—1,295 ppm i 1,548—1,595 ppm.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Warunki w degradacyjnych środowiskach naturalnych

Na procesy degradacyjne wywoływane danym środowiskiem wpływa szereg czynników zarówno biotycznych, jak i abiotycznych. Podczas procesu degradacji oznaczano więc charakterystyczne parametry kompostu oraz wody morskiej (tabele 1 i 2) i oceniano ich wpływ na degradację PLA.

T a b e l a 1. Zmiany charakterystycznych parametrów kompostu w toku degradacji PLA

T a b l e 1. Changes of characteristic parameters of compost during PLA degradation

Miesiąc	Parametry			
	$T, ^\circ\text{C}$	pH	wilgotność kompostu %	aktywność dehydrogenaz $\text{mol TF} \cdot \text{mg}^{-1} (\text{s.m.o.})^*)$
Luty 05	0	6,3	51	0,0217
Marzec 05	6	6,0	62	0,0331
Maj 05	14	6,1	55	0,0297
Sierpień 05	25	5,6	49	0,0471
Luty 06	0	6,3	51	0,0177
Sierpień 06	23	5,8	56	0,0358
Luty 07	4	6,0	52	0,0287

^{*)} s.m.o. — w przeliczeniu na suchą masę osadu.

T a b e l a 2. Zmiany charakterystycznych parametrów wód Morza Bałtyckiego w toku degradacji PLA

T a b l e 2. Changes of characteristic parameters of the Baltic Sea water during PLA degradation

Miesiąc	Parametry				
	$T, ^\circ\text{C}$	pH	zawartość $\text{Cl}^-, \text{g/kg}$	zawartość $\text{O}_2, \text{cm}^3/\text{dm}^3$	zasolenie ppt
Luty 05	1	8,2	4,1	10,6	6,4
Marzec 05	5	8,3	3,6	10,2	6,2
Maj 05	12	8,2	3,1	7,6	5,9
Sierpień 05	20	8,1	3,2	6,4	6,3
Luty 06	2	8,1	3,6	10,3	6,5
Sierpień 06	21	8,1	3,3	6,5	6,1
Luty 07	3	8,0	3,5	9,9	6,5

Temperatura w obu środowiskach ulegała znacznym wahaniom — w kompoście w zakresie 0—25 °C a w wodzie morskiej w przedziale 0—21 °C, w zależności od pory roku. Do rozkładu biologicznego (20—60 °C) [17] była właściwa jedynie średnia temperatura rejestrowana w miesiącach letnich: w wodzie ok. 20 °C i w kompoście ok. 24 °C.

W toku procesu degradacji stwierdzono wyraźne różnice w odczynie poszczególnych środowisk. Średnia wartość pH kompostu wynosiła 6 (odczyn lekko kwaśny), a wody morskiej — 8 (odczyn zasadowy), a więc mieściła się w przedziale pH zalecanego dla biodegradacji (5—8) [17].

Wilgotność kompostu utrzymywała się na dość niskim i stałym poziomie, a mimo to podczas prowadzonej inkubacji występował letni okres znacznego wzrostu aktywności dehydrogenaz. Aktywność enzymatyczna kompostu zależy więc przede wszystkim od wzrostu populacji mikroorganizmów wydzielanych przez zewnątrzkomórkowe enzymy biorące udział w degradacji biologicznej. Jak wiadomo, w kompoście żyje liczna populacja bakterii termofilnych, promieniowców i grzybów [18]. Jednakże czynniki takie jak niska i niestabilna temperatura kompostu, lekko kwaśne środowisko i brak dodatkowego napowietrzania stwarzały w przeważającej części przyzmy warunki sprzyjające rozwojowi mikroflory mikroaerofilnej z dominującą rolą grzybów typu psychrotroficznego [19].

Niska natomiast i niestabilna temperatura oraz zasadowy odczyn środowiska wody morskiej prawdopodobnie sprzyjały rozwojowi głównie bakterii psychrotroficznych zdolnych do adaptacji w tak zmiennych warunkach [19].

Istotny, oprócz temperatury, parametr kształtujący życie biologiczne Morza Bałtyckiego stanowi zawartość tlenu. Wody powierzchniowe są zazwyczaj dobrze dotlenione, a obserwowane różnice zawartości tlenu wiążą się ze zmianami temperatury oraz z produkcją materii organicznej przez mikroorganizmy. W miesiącach letnich zaobserwowano mniejszą zawartość tlenu niż w miesiącach zimowych. Wynika to z faktu, że mikroorganizmy produkujące materię organiczną w

procesach rozkładu pobierały tlen znajdujący się w wodzie [20].

Warunki panujące w wodzie morskiej (temperatura i zawartość tlenu) powinny korzystnie wpływać na aktywność enzymów oksydacyjnych a także sprzyjać rozwojowi tlenowych bakterii epilitycznych uczestniczących w procesie degradacji [21].

Ogólnie biorąc, można stwierdzić, że w kompoście panują warunki korzystne dla wzrostu grzybów, natomiast w wodzie morskiej — dla wzrostu bakterii.

Zmiany makroskopowe powierzchni próbek polimerów po degradacji

Postęp degradacji środowiskowej niemodyfikowanego i modyfikowanego PLA w kompoście i w wodzie morskiej w warunkach naturalnych oceniano na podstawie zmian zachodzących na jego powierzchni. Należało się spodziewać, że postać próbek (monofilamenty o stosunkowo małej powierzchni) przedłuży czas ich degradacji. Wiadomo bowiem, że atak mikroorganizmów rozpoczyna się od powierzchni polimeru, zatem im mniejszy udział powierzchniowy, tym degradacja próbki jest powolniejsza.

Już po 1 miesiącu degradacji w środowisku kompostu a dopiero po 24 miesiącach w wodzie morskiej zaobserwowano zanik połysku próbek i zmianę barwy na mleczno-białą. Stwierdzono ponadto wyraźne mechaniczne osłabienie materiału próbek — stały się one kruche i po degradacji uległy rozproszaniu w środowisku (rys. 1).

Widoczna fragmentacja próbek po degradacji zarówno w kompoście, jak i w wodzie morskiej wskazuje na zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego, co świadczy o udziale hydrolizy chemicznej w procesie degradacji. Wiadomo również, że takie zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego polimeru w wyniku degradacji („cięcia”

łańcucha polimerowego) prowadzi do pogorszenia właściwości mechanicznych [22].

Zmiany makroskopowe były wyraźniejsze w przypadku procesu zachodzącego w środowisku kompostu i 20-proc. udziału *a*-PHB — mieszanina 80 % PLA/20 % *a*-PHB już po 12 miesiącach degradacji w kompoście uległa dużemu rozdrobnieniu (sproszkowaniu) (rys. 1a).

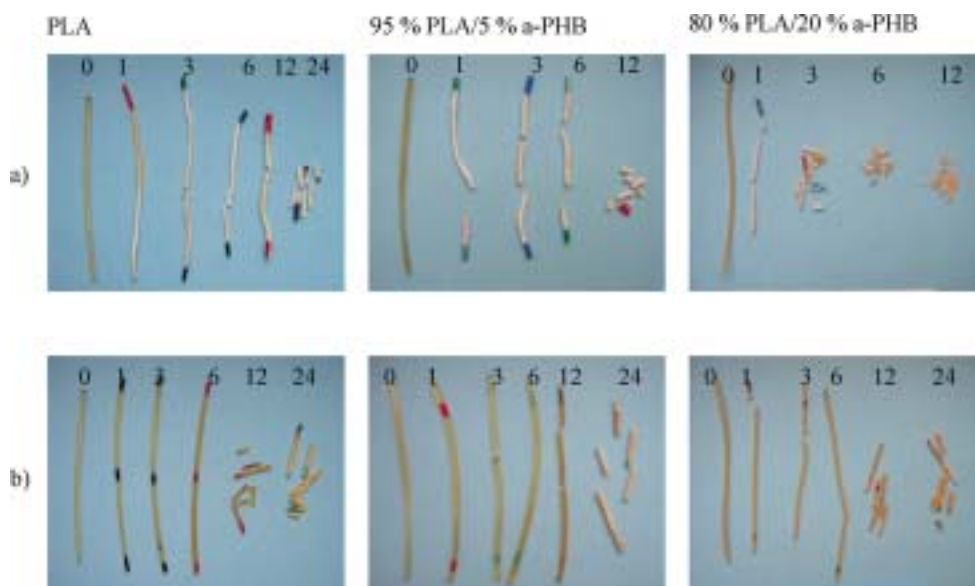
Zmiany masy próbek po degradacji

Postęp trwającej dwa lata degradacji środowiskowej PLA w kompoście i w wodzie morskiej oceniano na podstawie zmian masy próbek. Wyniki przedstawia tabela 3.

T a b e l a 3. Zmiany masy (%) niemodyfikowanego i modyfikowanego PLA po degradacji w kompoście i w wodzie morskiej
T a b l e 3. Weight losses (%) of unmodified and modified PLA after degradation in the compost or sea water

Polimer	Środowisko	Zmiana masy, %				
		czas degradacji, miesiące				
		1	3	6	12	24
PLA	kompost	0	0	+6	-7	-48
	woda morska	0	0	+1	+1	+1
95 % PLA/ 5 % <i>a</i> -PHB	kompost	-4	-5	-8	-65	rozproszenie
	woda morska	0	0	0	0	0
90 % PLA/ 10 % <i>a</i> -PHB	kompost	-6	-12	-12	-69	rozproszenie
	woda morska	0	0	0	-2	-2
80 % PLA/ 20 % <i>a</i> -PHB	kompost	-8	-19	-21	-83	rozproszenie
	woda morska	0	0	0	0	-3

Zaobserwowano wyraźne różnice w szybkości degradacji niemodyfikowanego i modyfikowanego PLA w obu tych środowiskach. Po 6 miesiącach degradacji



Rys. 1. Makroskopowe fotografie próbek PLA oraz mieszanin 95 % PLA/5 % *a*-PHB i 80 % PLA/20 % *a*-PHB przed: (0) i po — 1, 3, 6, 12 lub 24 miesiącach degradacji: a) — w kompoście, b) — w wodzie morskiej

Fig. 1. Macroscopic photographs of PLA, 95 % PLA/5 % *a*-PHB and 80 % PLA/20 % *a*-PHB samples before degradation (0) and after 1, 3, 6, 12 or 24 month degradation in the compost a) or sea water b)

przyrosty masy niemodyfikowanego PLA wynoszące, odpowiednio, 6 % po inkubacji w kompoście i 1 % w wodzie morskiej wiązały się z absorpcją wody powodującą pęcznienie PLA. Absorpcja wody w początkowym okresie inkubacji PLA w warunkach naturalnych jest bardzo ważnym czynnikiem w procesie degradacji enzymatycznej, ponieważ pęcznienie polimeru ułatwia enzymatyczny atak mikroorganizmów (penetrację w głąb polimeru) [23]. W tego rodzaju polimeru inkubowanego w wodzie morskiej, po kolejnych miesiącach degradacji (12, 24 miesiące) wciąż nie odnotowano jednak ubytków masy w odróżnieniu od jego degradacji w kompoście, gdzie po 12 miesiącach ubytek masy wynosił ok. 7 %, a po 24 miesiącach ok. 48 %. Brak zmian masy niemodyfikowanego PLA w toku degradacji w wodzie morskiej wskazuje na jedynie niewielką, obecną w tym środowisku populację mikroorganizmów wydzielających enzymy degradujące PLA i sugeruje także udział w procesie degradacji hydrolizy chemicznej, co potwierdza wyniki naszych wcześniejszych prac [24]. Jak wiadomo bowiem, tylko niektóre z mikroorganizmów żyjących w wodzie morskiej mogą katalizować enzymatyczną hydrolizę polilaktydu [25].

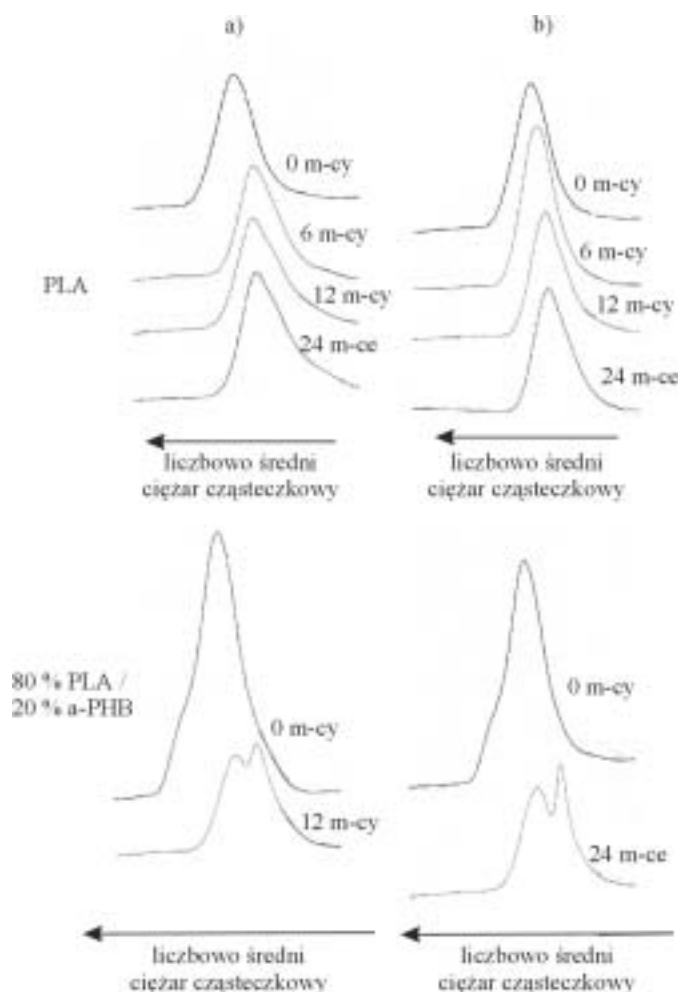
Na podstawie zmian masy próbek stwierdzono, że modyfikacja PLA dodatkiem amorficznego a-PHB w znacznym stopniu przyspiesza jego degradację w kompoście w warunkach naturalnych. Większa zawartość a-PHB intensyfikuje proces degradacji mieszaniny (większe ubytki masy — por. tabela 3). Po 24 miesiącach degradacji badane układy PLA/a-PHB uległy rozproszeniu w środowisku kompostu, podczas gdy ubytek masy niemodyfikowanego PLA po tym czasie wynosił tylko 48 %. Jednak zgodnie z regułą kompostowania, biologiczna degradacja powinna przebiegać aż do chwili, gdy w wyniku działania mikroorganizmów butujących w naturalnym środowisku polimer ulegnie rozkładowi do wody i dwutlenku węgla [26].

W przypadku mieszanin PLA/a-PHB inkubowanych w wodzie morskiej zaobserwowano, że dopiero udział 10 % lub 20 % a-PHB powoduje nieznaczne przyspieszenie procesu degradacji w tym środowisku (bardzo małe ubytki masy po 24 miesiącach). Wskazuje to, podobnie jak w odniesieniu do niemodyfikowanego PLA, na udział hydrolizy chemicznej w procesie degradacji w wodzie morskiej.

Zmiany ciężaru cząsteczkowego próbek po degradacji

Rysunek 2 przedstawia zmiany liczbowo średniego ciężaru cząsteczkowego niemodyfikowanego i modyfikowanego PLA po degradacji w kompoście i w wodzie morskiej w warunkach naturalnych.

Po 24 miesiącach degradacji niemodyfikowanego PLA zarówno w kompoście, jak i w wodzie morskiej zaobserwowano nieznaczne przesunięcie krzywych elucji w kierunku mniejszych wartości ciężarów cząstecz-



Rys. 2. Krzywe elucji (wyznaczone metodą GPC) PLA i mieszaniny 80 % PLA/20 % a-PHB po degradacji a) — w kompoście, b) — w wodzie morskiej

Fig. 2. Elution curves (determined by GPC) for PLA and 80 % PLA/20 % a-PHB blend after degradation in the compost a) or sea water b)

kowych. Niewielkie zmniejszenie wartości ciężarów cząsteczkowych PLA po degradacji w kompoście (rys. 2a) świadczy o małym udziale hydrolizy chemicznej i potwierdza dominującą rolę hydrolizy enzymatycznej w procesie degradacji w tym środowisku (por. zmianę masy w tabeli 3).

Brak natomiast istotnych zmian masy (tabela 3) i nieznaczne zmniejszenie ciężarów cząsteczkowych PLA po degradacji w wodzie morskiej (rys. 2b) ponownie wskazuje, że w tym środowisku stężenie enzymów jest mniejsze, a więc ich atak jest mniej intensywny niż w kompoście. Hydroliza chemiczna PLA w wodzie morskiej również przebiega bardzo powoli.

Przesunięcie krzywych elucji w kierunku mniejszych wartości ciężaru cząsteczkowego dowodzi, że zastosowanie amorficznego a-PHB jako dodatku modyfikującego w znacznym stopniu przyspiesza degradację PLA w kompoście i w wodzie morskiej w warunkach naturalnych.

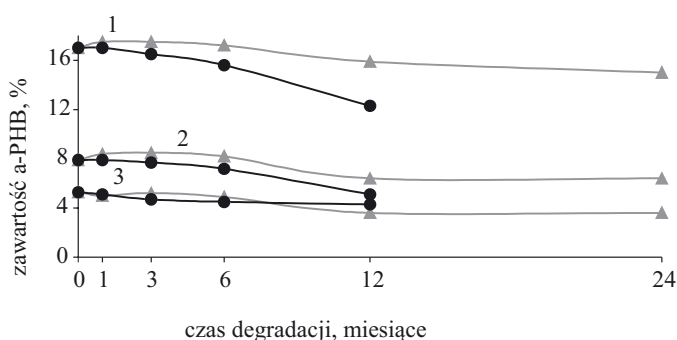
Stwierdzone przy tym wyraźne zmniejszenie ciężarów cząsteczkowych mieszaniny 80 % PLA/20 % a-PHB po 12 miesiącach degradacji w kompoście oraz największe jej ubytki masy (ok. 83 %, por. tabela 3) w porównaniu z pozostałymi próbkami, potwierdzają, że degradacja modyfikowanego PLA w takim środowisku naturalnym może polegać na rozpadzie wiązania estrowego w wyniku hydrolizy enzymatycznej lub chemicznej, bądź obu tych mechanizmów jednocześnie [6–8].

Zaobserwowany natomiast brak ubytków masy (tabela 3) i wyraźne zmiany ciężarów cząsteczkowych po 24 miesiącach inkubacji w wodzie morskiej układu 80 % PLA/20 % a-PHB (rys. 2d) wskazują na dominujący udział hydrolizy chemicznej w procesie degradacji w tym środowisku.

Zmiany składu próbek po degradacji

Składy mieszanin PLA/a-PHB określone (opisaną już w części doświadczalnej metodą $^1\text{H NMR}$) przed i po degradacji przedstawiają tabela 4 i rys. 3.

Na podstawie zmian składu mieszaniny 95 % PLA/5 % a-PHB w kompoście można stwierdzić, że degra-



Rys. 3. Zmiany zawartości a-PHB (%) w mieszaninach (1) 80 % PLA/20 % a-PHB, (2) 90 % PLA/10 % a-PHB, (3) 95 % PLA/5 % a-PHB po degradacji w kompoście (●) lub w wodzie morskiej (▲)

Fig. 3. Changes of a-PHB contents in the blends: 80 % PLA/20 % a-PHB — 1, 90 % PLA/10 % a-PHB — 2 and 95 % PLA/5 % a-PHB — 3 after degradation in the compost (●) or sea water (▲)

cja obu składników przebiega równomiernie, gdyż ich stosunek po degradacji, praktycznie biorąc, nie różni się od wyjściowego. Natomiast w wypadku mieszanin o większej zawartości a-PHB (10 lub 20 % mas.) w toku degradacji zaobserwowano stopniowe zmniejszanie jego udziału (rys. 3), przy czym zmiany te były wyraźniejsze w odniesieniu do 20-proc. zawartości a-PHB.

Wyniki te oraz widoczne przesunięcie krzywych elucji w kierunku mniejszych ciężarów cząsteczkowych wskazują na fakt, że w środowisku kompostu przebiega uprzywilejowana degradacja polimeru w obszarze amorficznym.

W wypadku wszystkich mieszanin PLA/a-PHB inkubowanych w wodzie morskiej stwierdzono, że degradacja obu składników przebiega bardzo powoli, co przejawia się nieznaczną tylko zmianą składu.

PODSUMOWANIE

Stwierdzono doświadczalnie, że szybkość i charakter rozkładu poli(D,L-laktydu) w środowisku naturalnym zależy od rodzaju takiego środowiska i warunków w nim panujących. Proces degradacji w kompoście przebiega szybko (po 24 miesiącach inkubacji nastąpiło rozproszenie próbki), w wodzie morskiej natomiast bardzo powoli (po 24 miesiącach inkubacji degradacja próbki wciąż jest kontynuowana).

W obu środowiskach zachodzi degradacja hydrolytyczna, przy czym w kompoście degradacji wskutek hydrolizy enzymatycznej towarzyszy hydroliza chemiczna wiązań estrowych.

W środowisku wody morskiej udział hydrolizy enzymatycznej PLA jest bardzo niewielki ze względu na mniejsze niż w kompoście stężenie enzymów. Hydroliza chemiczna PLA w środowisku wody morskiej przebiega również bardzo powoli, co w efekcie prowadzi do wspomnianego małego stopnia degradacji.

Zastosowanie amorficznego a-PHB jako dodatku modyfikującego PLA wpływa na szybkość degradacji układu w warunkach naturalnych. Ustalono, że szybkość degradacji mieszanin PLA/ a-PHB w kompoście wzrasta wraz z zawartością a-PHB, co wiąże się z uprzywilejowaną degradacją tego amorficznego modyfikatora

Tabela 4. Zmiany składu mieszanin (%) PLA/a-PHB (wyznaczone metodą $^1\text{H NMR}$) po degradacji w naturalnych środowiskach
Table 4. Changes of compositions (%) of PLA/a-PHB blends after degradation in natural environments, determined by $^1\text{H NMR}$

Skład mieszaniny PLA/a-PHB przed degradacją, % mas.		Środowisko	Skład mieszaniny po degradacji, % mas.				
			czas degradacji, miesiące				
założony	dośw. ($^1\text{H NMR}$)		1	3	6	12	24
95/5	94,7/5,3	kompost	94,9/5,1	95,3/4,7	95,5/4,5	95,1/4,9	—
		woda morska	95/5	94,8/5,2	95,1/4,9	96,4/3,6	96,4/3,6
90/10	92,1/7,9	kompost	92,1/7,9	92,3/7,7	92,8/7,2	94,9/5,1	—
		woda morska	91,6/8,4	91,5/8,5	91,8/8,2	93,6/6,4	93,6/6,4
80/20	83/17	kompost	83/17	83,5/16,5	84,4/15,6	87,7/12,3	—
		woda morska	82,5/17,5	82,5/17,5	82,8/17,2	84,1/15,9	85/15

w takim środowisku. W przypadku zaś mieszanin PLA/a-PHB inkubowanych w wodzie morskiej odnotowano bardzo powolną jednoczesną degradację obu składników.

Pracę wykonywano w ramach projektu badawczego PBZ-KBN-3/070/T09/2002.

LITERATURA

1. Pińkowska H.: *Polimery* 2006, **51**, 836.
2. Kaczmarek H., Bajer K.: *Polimery* 2006, **51**, 716.
3. Bajer K., Kaczmarek H.: *Polimery* 2007, **52**, 13.
4. Duda A., Penczek S.: *Polimery* 2003, **48**, 1.
5. Kowalczyk M.: *Plastics Review Raport* 2001, **10**, 34.
6. Tsuji H., Ikada Y.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **67**, 405.
7. Sawai D., Takahashi K., Imamura T., Nakamura K., Kanamoto T., Hyon S. H.: *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 2002, **40**, 95.
8. Iwata T., Doi Y.: *Macromolecules* 1998, **31**, 2461.
9. Krasowska K., Heimowska A., Rutkowska M.: *Polimery* 2006, **51**, 21.
10. Hakkarainen M., Karlsson S., Albertsson A.-C.: *Polymer* 2000, **41**, 2331.
11. Jarerat A., Tokiwa Y.: *Macromol. Biosci.* 2001, **1**, 136.
12. Nakamura K., Tomita T., Abe N., Kamio Y.: *Appl. Environ. Microbiol.* 2001, **67**, 345.
13. Jarerat A., Tokiwa Y.: *Biotech. Lett.* 2003, **25**, 401.
14. Jedliński Z., Kowalczyk M., Kurcok P., Adamus G., Matuszowicz A., Sikorska W., Gross R., Xu J., Lenz R. W.: *Macromolecules* 1996, **29**, 3773.
15. Jedliński Z., Kurcok P., Lenz R. W.: *Macromolecules* 1998, **31**, 6718.
16. Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerbe J.: „Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków”, Arkady, Warszawa 1999, str. 498.
17. Lenz R. W.: *Advances in Polymer Science* 1993, **107**, 1.
18. Haug R. T.: „The Practical Handbook of Compost Engineering”, Lewis, Londyn 1993, str. 121.
19. „Encyklopedia Biologiczna, Wszystkie dziedziny nauk przyrodniczych”, tom III, Agencja Publicystyczno-Wydawnicza Opres, Kraków 1998.
20. Hakanson L.: „Środowisko Morza Bałtyckiego. Charakterystyka fizycznogeograficzna zlewiska Morza Bałtyckiego”, Zeszyt 1, Uppsala University, Sweden 1991.
21. Rutkowska M., Krasowska K., Heimowska A., Stein-ka I., Janik H.: *Polym. Degrad. Stab.* 2002, **76**, 233.
22. Mohizuki M., Hiramami M.: *Polym. Advan. Technol.* 1997, **8**, 203.
23. Li S., Tenon M., Garreau H., Braud C., Vert M.: *Polym. Degrad. Stab.* 2000, **67**, 85.
24. Adamus G., Dacko P., Musioł M., Sikorska W., Sobota M., Biczak R., Herman B., Rychter P., Krasowska K., Rutkowska M., Kowalczyk M.: *Polimery* 2006, **51**, 539.
25. Tsuji H., Suzuyoashi K.: *Polym. Degrad. Stab.* 2002, **75**, 347.
26. Nayan R., Mojo S.: „Summary ASTM D 6400-99 Test Methods and Specifications. Correlation of Test Methods to Real World”, International Biodegradable Products Institute 1999, str. 3.

Otrzymano 22 VI 2007 r.