

SYLWIA ŁABUŻEK, BOŻENA NOWAK, JOLANTA PAJAŁ

Uniwersytet Śląski
Wydział Biologii i Ochrony Środowiska
Katedra Biochemii
ul. Jagiellońska 28, 40-032 Katowice

Biodegradacja starzonej kompozycji polietylenu z syntetycznym poliestrem^{*)}

Streszczenie — Zbadano wpływ wstępnego starzenia w warunkach abiotycznych (foto-, termo- i fototermodegradacja) na przebieg powodowanej przez grzyby mikroskopowe *Penicillium funiculosum* biodegradacji folii wykonanej z mieszaniny 80 % PE-LD i 20 % poliestru „Bionolle[®]”. W celach porównawczych badano też folie wykonane z czystych składników tej mieszaniny. Stopień każdego z badanych rodzajów degradacji oceniano na podstawie pomiarów ubytku masy folii, ich właściwości mechanicznych oraz morfologii powierzchni. Analiza widm IR posłużyła do zinterpretowania spowodowanej degradacją zmiany budowy chemicznej badanej mieszaniny polietylenu i poliestru. Ustalono, że degradacja abiotyczna polimerów intensyfikuje ich biodegradację następczą oraz że dodatek poliestru „Bionolle[®]” uwrażliwia PE-LD na degradacyjne procesy rozkładu.

Słowa kluczowe: polietylen, poliester, mieszanina, degradacja abiotyczna, biodegradacja, właściwości mechaniczne, budowa chemiczna, ubytek masy.

BIODEGRADATION OF AGED COMPOSITION OF POLYETHYLENE WITH SYNTHETIC POLYESTER

Summary — The effect of preliminary aging, in abiotic conditions (photo-, thermal or photo-thermal degradation), of the film made of 80 % of PE-LD and 20 % of polyester „Bionolle[®]” on the course of biodegradation caused by *Penicillium funiculosum* (filamentous fungi) was investigated. The films made of single components of this mixture (Table 1) were also investigated to compare the results obtained. The degrees of each kind of degradation have been estimated on the basis of changes of film weight loss (Table 2 and 3), the mechanical properties (Table 4) and morphology of the surface (characterized using scanning electron microscopy, Fig. 1 and 2). Changes in chemical structure of polyethylene/polyester blend caused by degradation were interpreted on the basis of IR spectra analysis (Fig. 3—5). It was found that abiotic degradation of the polymers accelerated their subsequent biodegradation and that addition of „Bionolle[®]” polyester made PE-LD more sensitive to degradation processes.

Key words: polyethylene, polyester, blend, abiotic degradation, biodegradation, mechanical properties, chemical structure, weight loss.

Degradacja polimerów syntetycznych w środowisku naturalnym jest inicjowana przez następujące czynniki abiotyczne: promieniowanie, temperatura, wilgotność, zanieczyszczenia chemiczne, wiatr [1—4]. Czynniki te, działając synergistycznie lub antagonistycznie, mogą wywoływać w polimerze zmiany strukturalne dwojako rodzaju, mianowicie degradację powodującą zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego oraz sieciowanie prowadzące do jego wzrostu [5—8]. W powstających pod wpływem promieniowania i temperatury w atmosferze powietrza (obecność tlenu) produktach rozpadu polimerów występują grupy ketonowe, karboksylowe, estrowe, eterowe i hydroksylowe, uwrażliwiające po-

wierzchnię tworzywa na działanie mikroorganizmów [9—11].

W naszych wcześniejszych badaniach nad biodegradacją folii polietylenowych (PE) modyfikowanych — w celu zwiększenia ich podatności na rozkład biologiczny — syntetycznym, alifatycznym poliestrem „Bionolle[®]” stwierdzono, że jedynie w foliach zawierających co najmniej 30 % tego składnika rozkładowi biologicznemu ulega również PE [12, 13]. Podobnego zagadnienia dotyczyła publikacja [14], w której badano wpływ dodatku skrobi na biodegradację PE-LD.

Celem niniejszej pracy było określenie, w jakim stopniu proces degradacji abiotycznej (foto-, termo- oraz fototermodegradacji, określanej też w niniejszym artykule jako starzenie) tworzywa z mniejszą zawartością poliestru „Bionolle[®]” wpływa na proces biodegradacji polietylenu.

^{*)} Artykuł zawiera treść wystąpienia na konferencji „Materiały polimerowe, Pomerania-Plast 2004”, Międzyzdroje, 2—4 czerwca 2004 r.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Badaniami objęto następujące polimery:

— polietylen (PE-LD) [masowy wskaźnik szybkości płynięcia (*MFR*) = 0,3 g/10 min], firmy POLI-CHEM Sp. z o.o. Kędzierzyn Koźle;

— poliester „Bionolle[®]” typ # 3001 [masowy wskaźnik szybkości płynięcia (*MFR*) = 1,5 g/10 min], firmy Showa Denko (Europe) GmbH.

T a b e l a 1. Skład, symbole i niektóre właściwości mechaniczne badanych folii przed degradacją abiotyczną

T a b l e 1. Compositions, symbols and selected mechanical properties of the investigated films before abiotic degradation

Symbol folii	Skład, % mas.		Właściwości mechaniczne	
	PE-LD	„Bionolle [®] ”	wytrzymałość na rozciąganie R_m , MPa	wydłużenie względne przy zerwaniu ϵ_r , %
0	100	0	15,0 ± 1,3	474,3 ± 44,5
III	80	20	12,6 ± 1,8	420,5 ± 61,6
V	0	100	51,6 ± 3,3	878,0 ± 38,3

Folie wytłaczano w postaci taśm grubości 0,7 mm w sposób opisany w naszej poprzedniej pracy [15]. Skład, symbole i niektóre właściwości mechaniczne badanych tworzyw (niepoddanych starzeniu) przedstawia tabela 1.

Mikroorganizmy

Do badań nad biodegradacją folii polimerowych użyto grzybów mikroskopowych *Penicillium funiculosum* wyizolowanych z wysypiska śmieci w Sosnowcu i oznaczanych w Instytucie Ekologii Terenów Przemysłowych w Katowicach i namnażanych na skosach zawierających podłoże Czapek-Doxa o składzie: NaNO₃ — 2 g, KH₂PO₄ — 0,7 g, K₂HPO₄ — 0,3 g, KCl — 0,5 g, MgSO₄ · 7H₂O — 0,5 g, FeSO₄ · 7H₂O — 0,01 g, sacharoza — 30 g, „Bacto Agar” (Difco) — 20 g, woda destylowana — 1000 cm³; odczyn podłoża doprowadzono do pH 6,0—6,5.

Starzenie abiotyczne

W badaniach stosowano próbki tworzyw w postaci wycinanych z folii pasków (wymiary 10 × 40 × 0,7 mm) oraz kształtek typu 5 do oznaczania właściwości mechanicznych wg normy PN-EN ISO 527.

Fotodegradacja folii przebiegała pod wpływem nasłonecznienia promieniowaniem UV z zakresu 250—400 nm, termodegradacja — pod wpływem podwyższo-

nej temperatury 50 °C. Jednoczesne działanie promieni UV i temperatury powodowało fototermodegradację.

Badania przyspieszonego starzenia dokonywano w szczelnie zamykanej komorze z zamontowanym wewnątrz źródłem promieniowania oraz czujnikami pomiaru temperatury. Starzenie polimerów prowadzono w ciągu 16 dób. Co 24 godziny zmieniano położenie próbek (o 90 ° zgodnie z kierunkiem ruchu wskazówek zegara). Po czterech dobach przewracano je na drugą stronę.

Biodegradacja

Biodegradację polimerów prowadzono zgodnie z normą PN-85/C-89080 w ciągu 84 dób. W tym celu, po okresie degradacji abiotycznej, próbki folii sterylizowano zanurzając je w 70-proc. alkoholu izopropylowym, płukano w sterylnej wodzie destylowanej i umieszczano na podłożu Czapek-Doxa bez sacharozy. Następnie polimery zaszczipiano zawiesiną zarodników grzybów o stężeniu 10⁶/cm³. Równocześnie prowadzono degradację biologiczną folii niepoddawanych starzeniu abiotycznemu.

Po okresie kondycjonowania, folie przemywano wodą destylowaną, zanurzano w 1-proc. roztworze chlorku rtęci(II), ponownie przemywano wodą i suszono do stałej masy.

Metody oceny przebiegu degradacji

— Ubytek masy (w pięciu powtórzeniach z dokładnością 0,1 mg) oznaczano za pomocą wagi analitycznej „Mettler Toledo AB 204-S” i podawano w procentach zgodnie z normą PN-85/C-89080.

— Wytrzymałość mechaniczną przy statycznym rozciąganiu określano wg PN-EN ISO 527-1—3:1998 w maszynie wytrzymałościowej „Instron 4466” wyposażonej w mikrometr czujnikowy „LK0214” [siła 500 N, prędkość rozciągania wzdłuż osi wzdłużnej (= 50 mm/min.), długość odcinka pomiarowego 20 mm]. Przed wykonaniem badań próbki klimatyzowano. Oznaczanie (w pięciu powtórzeniach) wytrzymałości na rozciąganie (R_m) oraz wydłużenia względnego przy zerwaniu (ϵ_r) wykonywano w temp. 23 ± 2 °C i w otoczeniu wilgotności względnej 50 ± 5 %.

— Morfologię powierzchni polimerów charakteryzowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) „Tesla BS 340”. Próbki pokrywano złotem technicznym metodą odparowania metalu w napyłarce typu „Pelco S.C. 6” ($t = 40$ s, $I = 25$ mA, $p = 80$ Pa).

— Widma w podczerwieni rejestrowano spektrofotometrem „FTS 40A” firmy BIO-RAD w zakresie 3700—700 cm⁻¹ z rozdzielczością 2 cm⁻¹ i liczbą skanów równą 32. Próbki rozpuszczano w dekalinie z dodatkiem dimetyloformamidu w temp. 70 °C; po odparowaniu rozpuszczalnika analizowano je w postaci błon na płytkach NaCl.

WYNIKI BADAŃ I Dyskusja

Ubytek masy polimerów

Stwierdzone doświadczalnie procentowe ubytki masy folii poddanych działaniu czynników abiotycznych przedstawiono w tabeli 2. Tak więc folie: polietylenowa (0), polietylenowa z 20-proc. zawartością „Bionolle®” (III) i poliestrowa (V) (por. tabela 1) uległy degradacji pod wpływem promieniowania UV i podwyższonej temperatury. Najmniejszy ubytek masy w wyniku starzenia zaobserwowano w odniesieniu do folii PE, a największy — poliestrowej, przy czym termodegradacja powodowała ubytki większe niż fotodegradacja; największe ubytki masy wystąpiły oczywiście w przypadku fototermodegradacji.

Tabela 2. Ubytek masy folii w wyniku degradacji abiotycznej
Table 2. Weight loss of the film as a result of abiotic degradation

Symbol próbki	Ubytek masy, %, po:		
	fotodegradacji	termodegradacji	fototermodegradacji
0	< 0,04	< 0,04	< 0,04
III	0,06	0,07	0,09
V	0,13	0,16	0,23

Tabela 3. Ubytek masy starzonych folii po biodegradacji z *Penicillium funiculosum*

Table 3. Weight loss of the aged films after biodegradation with *Penicillium funiculosum*

Symbol folii	Ubytek masy, %			
	degradacja biologiczna folii po:			degradacja biologiczna próbek niestarzonych
	fotodegradacji	termodegradacji	fototermodegradacji	
0	0,23	0,15	0,22	0,05
III	2,44	3,86	2,22	0,51
V	100	100	100	100

W procesie biodegradacji folii poddanych uprzednio przyspieszonemu starzeniu (tabela 3) ubytek masy polimerów zależał również od rodzaju czynnika powodującego to starzenie oraz udziału poliestru w foliach. Degradacja biologiczna folii 0 poddanej procesom przyspieszonego starzenia przebiegała 3 do 4-krotnie szybciej niż biodegradacja folii niestarzonej (folia ta w wyniku działania *Penicillium funiculosum* straciła 0,05 % masy — por. tabela 3). Procesy foto- i fototermodegradacji w podobnym stopniu wpłynęły na rozkład biologiczny folii III. Największy, 3,86-proc. ubytek masy tej folii w następczej biodegradacji zanotowano po jej termicznym starzeniu, podczas gdy ubytek masy folii III poddanej jedynie działaniu mikroorganizmów wyniósł 0,51 %. Wykazano, że *Penicillium funiculosum* powodował 4 do 7-krotnie większy ubytek masy starzonej folii PE zawierającej

poliester niż folii tej niepoddanej uprzednio działaniu promieniowania i temperatury. Natomiast czysto poliestrowa folia V ulegała degradacji w 100 % pod wpływem grzybów mikroskopowych, niezależnie od wcześniejszego działania czynników abiotycznych.

Morfologia powierzchni próbek

Z danych literaturowych wiadomo, że promieniowanie i podwyższona temperatura powodują powstawanie naprężeń w łańcuchach polimerowych. Naprężenia te przyczyniają się do pojawienia się na powierzchni tworzywa pęknięć i otworów [16, 17]. W wyniku fotodegradacji (rys. 1a) oraz termodegradacji (rys. 1b) nie zaobserwowaliśmy jednak zmian powierzchni folii czysto polietylenowej. Stwierdzono natomiast wyraźne łuszczenie tych abiotycznie degradowanych próbek po degradacji biologicznej (rys. 1d, e). Na powierzchni folii 0 poddanej działaniu fototermodegradacji (rys. 1c) zaobserwowano delikatne zaburzenia faktury, a po okresie inkubacji grzybami — liczne szerokie szczeliny (rys. 1f).

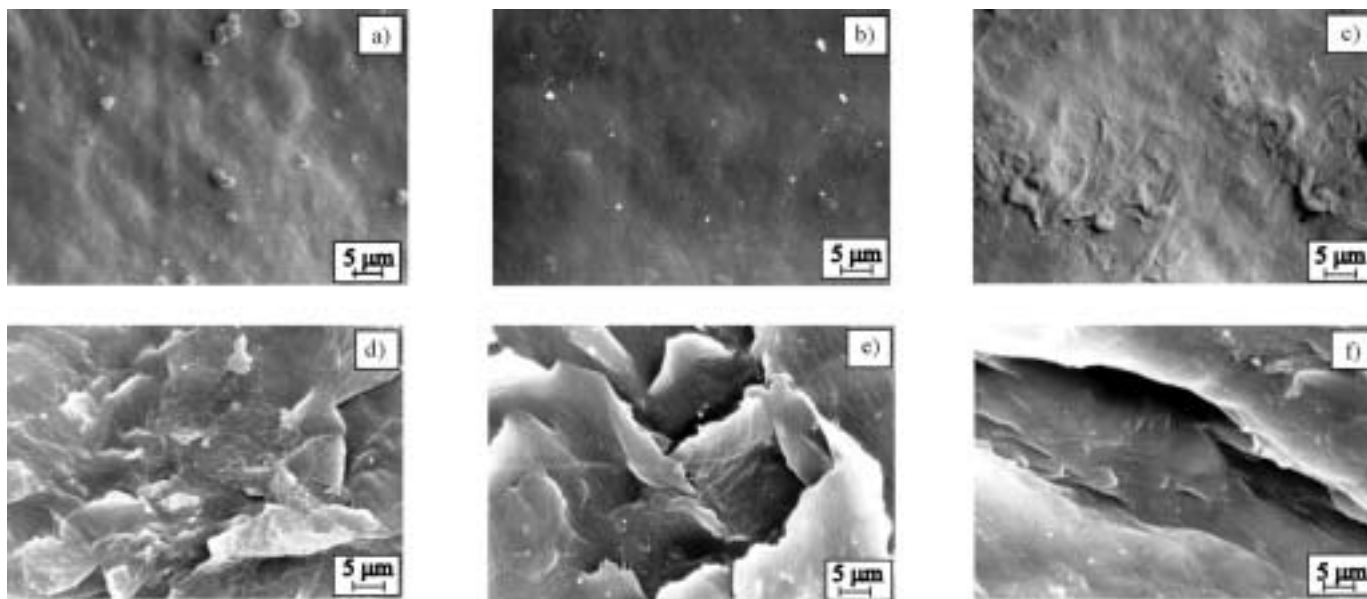
Na powierzchni folii III poddanej fotodegradacji (rys. 2a) widoczne są płytkie, nieliczne zagłębienia, które prawdopodobnie *Penicillium funiculosum* wykorzystał do zasiedlenia; w efekcie tego wytworzyły się rozległe, głębokie dziury, różnej wielkości (rys. 2d). Termodegradacja (rys. 2b) spowodowała powstanie drobnych, owalnych otworów oraz podłużnych pęknięć przekształcających się w procesie biodegradacji w szczeliny i rowki (rys. 2e). W wyniku tego rodzaju degradacji przebiegającej warstwowo folia stawała się coraz cieńsza. Działanie podwyższonej temperatury i promieniowania UV powodowało fałdowanie się powierzchni tworzywa i wykształcanie szczelin w postaci kraterów (rys. 2c). Płaska powierzchnia tej starzonej folii po degradacji biologicznej (rys. 2f) sugeruje, że mikroorganizmy w pierwszej kolejności zasiedliły i wykorzystały do wzrostu właśnie te zmienione obszary tworzywa. Powierzchnia folii V po foto- lub termodegradacji ulegała delikatnemu spękanii. Łącznie działanie obu tych typów degradacji abiotycznej wywołało dodatkowe sfaldowanie.

Właściwości mechaniczne

Wyniki badań wytrzymałościowych (oznaczanie R_m oraz ϵ_r) próbek folii po degradacji abiotycznej i/lub degradacji biologicznej przedstawia tabela 4.

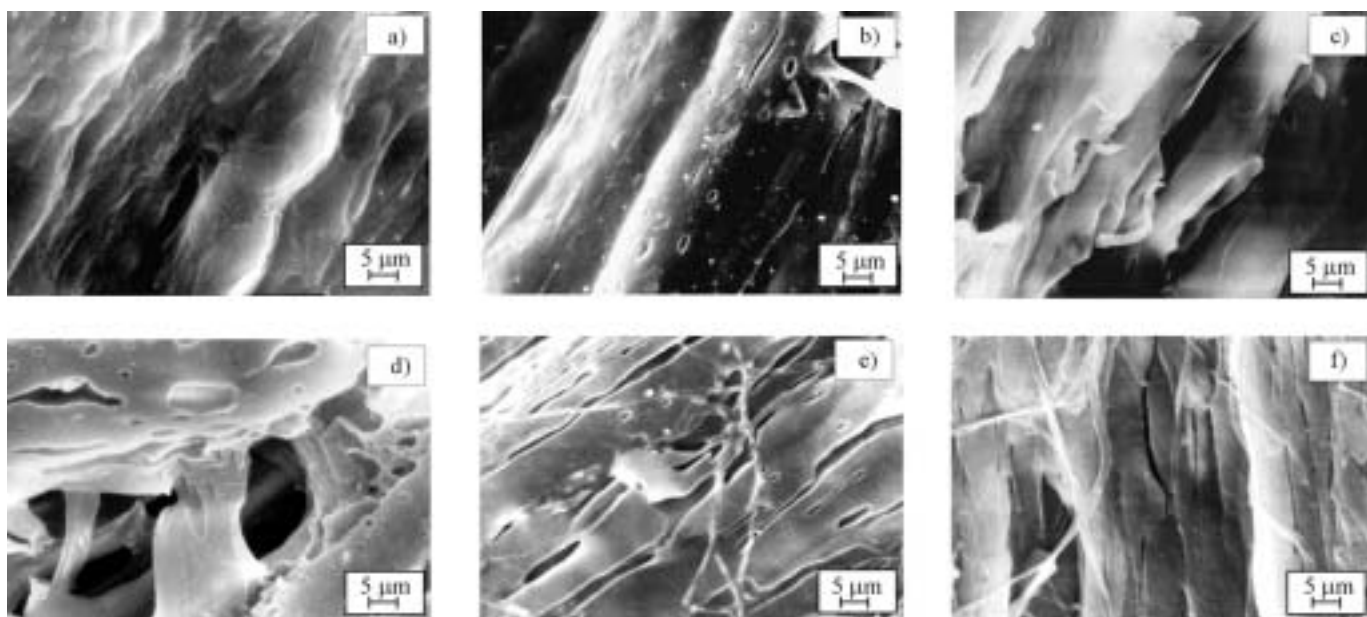
Stwierdzono niewielkie pogorszenie właściwości mechanicznych folii 0 pod wpływem degradacji abiotycznej (por. tabela 1). Zmniejszenie wartości R_i przez mikroorganizmy zaobserwowano jedynie w przypadku tej folii poddanej uprzednio fototermodegradacji — wartość ta okazała się mniejsza od wartości uzyskanej po biodegradacji PE-LD niestarzonego.

Znaczny spadek R_m i ϵ_r folii III nastąpił po fototermodegradacji, jednak wartości te uległy pewnemu zwiększeniu po inkubacji z *Penicillium funiculosum*. Zmniejsze-



Rys. 1. Zdjęcia SEM folii PE po: a) fotodegradacji, b) termodegradacji, c) fototermodegradacji, d) fotodegradacji i biodegradacji, e) termodegradacji i biodegradacji, f) fototermodegradacji i biodegradacji

Fig. 1. SEM images of PE films after: a) photodegradation, b) thermal degradation, c) photo-thermal degradation, d) photodegradation and biodegradation, e) thermal degradation and biodegradation, f) photo-thermal degradation and biodegradation



Rys. 2. Zdjęcia SEM folii PE zawierającej 20 % poliestru (folia III); oznaczenia jak na rys. 1

Fig. 2. SEM images of PE film containing 20 % of polyester (film III); designations as in Fig. 1

nie R_m w stosunku do wartości uzyskanych po degradacji biologicznej nie starzonej folii III obserwowano natomiast po uprzedniej jej foto- lub termodegradacji. Przedstawione powyżej wyniki badań wytrzymałościowych modyfikowanej folii III poddanej najpierw degradacji abiotycznej, po czym degradacji biologicznej potwierdziły opisane uprzednio zmiany jej powierzchni. Tak więc biodegradacja folii po wcześniejszej fotodegradacji,

przebiegająca zarówno na powierzchni, jak i w głębi matrycy polimerowej, powoduje kruchość tworzywa. Również folia poddana termodegradacji i ulegająca procesom rozkładu biologicznego jedynie w warstwach powierzchniowych charakteryzowała się pogorszonymi właściwościami mechanicznymi.

Termo- i fototermodegradacja spowodowały znaczne (o ok. 50 %) zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie

T a b e l a 4. Zmiany wytrzymałości na rozciąganie (R_m) i wydłużenia względnego przy zerwaniu (ϵ_r) folii starzonych abiotycznie oraz folii poddanych biodegradacji po starzeniu abiotycznym lub bez tego starzenia

T a b l e 4. Changes in tensile strength (R_m) and relative elongation at break (ϵ_r) of the films aged in abiotic conditions as well of those subjected to biodegradation after abiotic ageing of without it

Symbol folii	Fotodegradacja		Fotodegradacja i biodegradacja		Termodegradacja		Termodegradacja i biodegradacja		Fototermodegradacja		Fototermodegradacja i biodegradacja		Biodegradacja	
	R_m	ϵ_r	R_m	ϵ_r	R_m	ϵ_r	R_m	ϵ_r	R_m	ϵ_r	R_m	ϵ_r	R_m	ϵ_r
0	14,6 ± 1,6	502 ± 53,2	14,9 ± 1,0	495 ± 29,0	14,4 ± 1,5	289 ± 72,5	15,7 ± 2,1	527 ± 55,7	14,2 ± 0,6	477 ± 21,3	13,7 ± 2,0	477 ± 66,0	14,9 ± 0,6	472 ± 32,2
III	12,7 ± 2,0	352 ± 95,0	8,5 ± 0,7	92 ± 44,3	11,5 ± 1,0	247 ± 45,0	9,0 ± 0,4	120 ± 12,0	9,2 ± 2,9	142 ± 97,5	9,8 ± 0,3	184 ± 27,0	9,2 ± 0,1	112 ± 21,7
V	40,6 ± 2,5	975 ± 30,4	—*)	—*)	23,2 ± 2,0	375 ± 100	—*)	—*)	25,8 ± 1,4	511 ± 59,0	—*)	—*)	—*)	—*)

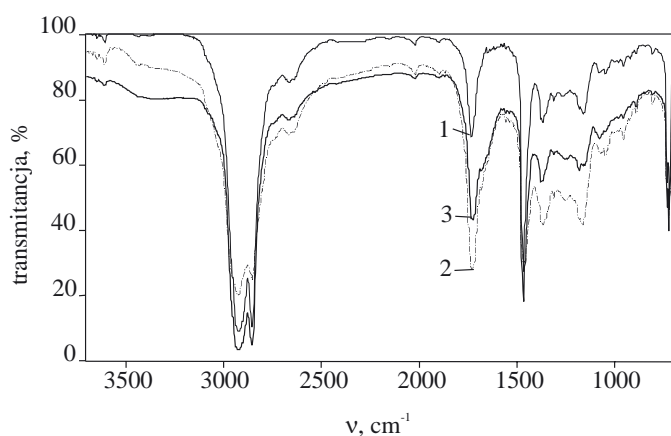
*) Kształtki uległy degradacji biologicznej.

oraz wydłużenia względnego folii V w stosunku do wartości początkowych. Wartość R_m po ekspozycji poli-estru na promieniowanie UV zmniejszyła się ok. 20 %, podczas gdy wartość ϵ_r zwiększyła się o 10 %. Po 84 dobach działania *Penicillium funiculosum* kształtki poliestrowe ulegały całkowitej biodegradacji, co uniemożliwiło przeprowadzenie badań wytrzymałościowych.

Analiza IR

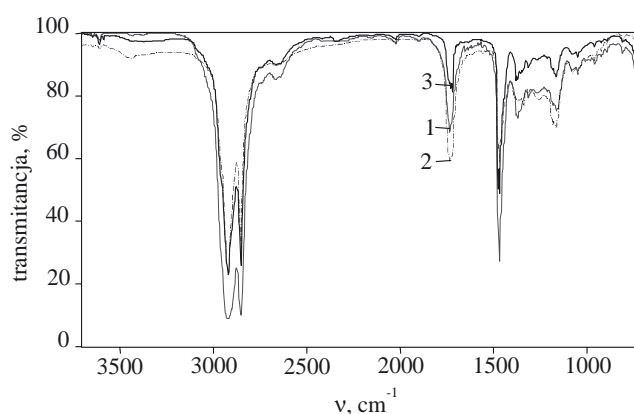
Procesy degradacji środowiskowej polietylenu polegają przede wszystkim na jego utlenianiu. Zmiany chemiczne PE mogą być śledzone w paru zakresach widma w podczerwieni odpowiadających drganiom grup C=O, C-O, O-H, O-C=O oraz C=C [18–20].

Zmiany charakteru widma IR folii III poddanej różnym typom degradacji przedstawiają rys. 3–5. Degradacja abiotyczna tej folii (krzywe 2) spowodowała zwiększenie się intensywności pasm C=O w zakresie 1700–1800 cm^{-1} świadczące o degradacji poliestru i/lub



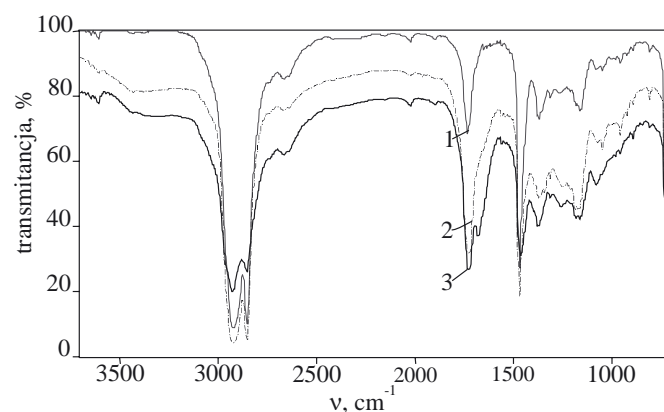
Rys. 3. Widma FT-IR folii III: 1 — próbka wyjściowa, 2 — po fotodegradacji, 3 — po fotodegradacji i biodegradacji

Fig. 3. FT-IR spectra of the film III: 1 — initial sample, 2 — after photodegradation, 3 — after photodegradation and biodegradation



Rys. 4. Widma FT-IR folii III: 1 — próbka wyjściowa, 2 — po termodegradacji, 3 — po termodegradacji i biodegradacji

Fig. 4. FT-IR spectra of the film III: 1 — initial sample, 2 — after thermal degradation, 3 — after thermal degradation and biodegradation



Rys. 5. Widma FT-IR folii III: 1 — próbka wyjściowa, 2 — po fototermodegradacji, 3 — po fototermodegradacji i biodegradacji

Fig. 5. FT-IR spectra of the film III: 1 — initial sample, 2 — after photo-thermal degradation, 3 — after photo-thermal degradation and biodegradation

polietylenu. W wyniku działania promieniowania UV powstały głównie grupy ketonowe (1718 cm^{-1}), tempera-

tury — aldehydowe (1730 cm^{-1}), a temperatury i promieniowania UV — zarówno aldehydowe, jak i (w mniejszym stopniu) ketonowe. Zaobserwowano też pasmo grup estrowych (1240 cm^{-1}) oraz pasmo grup C-O pochodzenia hydroksylowego C-OH lub eterowego C-OC ($1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$), które może pochodzić z rozpadu obu składników polimerowej mieszaniny III. W widmach folii poddanych foto- lub fototermodegradacji (rys. 3 i 5) dodatkowo widoczne było nowe pasmo (1685 cm^{-1}), świadczące o tworzeniu się w polietylenie wiązań karbonylowych sprzężonych z wiązaniami podwójnymi grupy winylowej C=C oraz pasmo 1640 cm^{-1} odpowiadające grupom C=C. Jedynie w folii poddanej fototermodegradacji powstało szerokie pasmo grup O-H w zakresie $3000\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$, wskazujące na degradację polietylenu (rys. 5). Tak więc w wyniku starzenia folii III degradacji ulegał i poliestr i polietylen.

Degradacja biologiczna omawianej modyfikowanej folii III po wstępnej termodegradacji (rys. 4, krzywa 3) przebiegała odmiennie niż po foto- i fototermodegradacji (por. rys. 3 i 5, krzywa 3). Ekspozycja tworzywa na działanie temperatury powodowała, że *Penicillium funiculosum* nie przyczyniał się do powstawania w łańcuchach polimerowych nowych rodzajów grup funkcyjnych, do wzrostu tego szczepu zostały bowiem jedynie wykorzystane istniejące po degradacji abiotycznej grupy aldehydowe, ketonowe, kwasowe, eterowe i estrowe. Analiza widm folii III poddanej foto- lub fototermodegradacji wykazała, że zmieniła się intensywność pasma grup C=O w zakresie $1700\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ z jednoczesnym uwypukleniem pasma 1685 cm^{-1} grup C=O sprzężonych z grupą C=C. Widocznych jest też kilka nowych pasm świadczących o powstaniu nowych rodzajów grup C-O: eterowych ($1160\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$) i alkoholowych ($1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$). Zwiększyła się ilość grup hydroksylowych ($3000\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$) pochodzących z utlenienia polietylenu. Po fototermodegradacji i biodegradacji (rys. 5, krzywa 3) zaobserwowano dodatkowo, że szerokie pasmo polietylenu przy 1470 cm^{-1} zmieniło swój kształt. Fototermodegradacja inicjuje więc proces degradacji biologicznej tego polimeru w największym stopniu.

WNIOSKI

Wyniki badania wpływu wstępnej degradacji abiotycznej (foto-, termo- i fototermodegradacji) folii wykonanej z PE-LD modyfikowanego dodatkiem 20 % poliestru „Bionolle[®]” na przebieg jej biodegradacji wywołanej działaniem *Penicillium funiculosum* prowadzą do następujących wniosków.

— Zarówno badana kompozycja, jak i jej składniki w stanie czystym ulegają degradacji pod wpływem promieniowania i temperatury. Najmniejszy stopień degra-

dacji występuje w przypadku PE-LD, większy — badanej kompozycji i największy — poliestru. Dodatek poliestru uwrażliwia więc polietylen na działanie wymienionych czynników.

— Wstępne procesy starzenia abiotycznego przyspieszają biodegradację polimerów w stosunku do próbek poddanych jedynie biodegradacji; świadczą o tym znacznie większe zmiany ich masy, morfologii powierzchni oraz właściwości mechanicznych. Zatem uprzednie utlenienie polimerów i prawdopodobnie wynikający z tego częściowy rozpad makrocząsteczek zwiększa podatność badanego tworzywa na atak mikroorganizmów, intensyfikując jego biodegradację.

Praca finansowana w ramach grantu KBN [6 P04G 048 20].
Dziękujemy dr J. Karcz z Pracowni Mikroskopii Skaningowej UŚ za wykonanie zdjęć.

LITERATURA

1. Jakubowicz I.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, **80**, 39.
2. Gijsman P., Sampers J.: *Polym. Degrad. Stab.* 1997, **58**, 55.
3. Wojtala A.: *Polimery* 2001, **46**, 120.
4. Vasile C.: *Polimery* 2002, **47**, 517.
5. Nowak B., Pająk J., Łabużek S.: *Problemy ekologii* 2003, **7**, 65.
6. Gulmine J. V., Janissek P. R., Heise H. M., Akcelrud L.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, **79**, 385.
7. Corrales T., Catalina F., Peinado C., Allen N. S., Fontan E.: *J. Photochem. Photobiol. A* 2002, **147**, 213.
8. Doruker P., Wang Y., Mattice W. L.: *Comput. Theor. Polym. Sci.* 2001, **11**, 155.
9. Kaczmarek H.: *Polimery* 1997, **42**, 521.
10. Bonhomme S., Cueur A., Delort A.-M., Lemaire J., Sancelme M., Scott G.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, **81**, 441.
11. Weiland M., Daro A., David C.: *Polym. Degrad. Stab.* 1995, **48**, 275.
12. Łabużek S., Pająk J., Nowak B., Majdiuk E., Karcz J.: *Polimery* 2002, **47**, 256.
13. Łabużek S., Nowak B., Pająk J.: *Pol. J. Environ. Stud.* 2004, **13**, 59.
14. Boryniec S., Ślusarczyk C., Żakowska Z., Stabińska H.: *Polimery* 2004, **49**, 424.
15. Łabużek S., Pająk J., Nowak B.: *Polimery* 2005, **50**, 675.
16. Dilara P. A., Briassoulis D.: *J. Agric. Engng. Res.* 2000, **76**, 309.
17. Tidjani A.: *Polymer* 1995, **36**, 2841.
18. Setnescu R., Jipa S., Osawa Z.: *Polym. Degrad. Stab.* 1998, **60**, 377.
19. Khabbaz F., Albertsson A.-C., Karlsson S.: *Polym. Degrad. Stab.* 1998, **61**, 329.
20. Scoponi M., Cimmino S., Kaci M.: *Polymer* 2000, **41**, 7969.