

**Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie**  
**Wydział Matematyczno-Przyrodniczy**

**Mgr Katarzyna Wolna-Stypka**

**BIODEGRADOWALNE POLIESTRY**  
**JAKO MATERIAŁY OPAKOWANIOWE**  
**DLA PRZEMYSŁU KOSMETYCZNEGO**

**ROZPRAWA DOKTORSKA**

**wykonana w**

**Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych**  
**Polskiej Akademii Nauk w Zabrze**

**Promotor: Prof. dr hab. inż. Marek Kowalczyk**

**Promotor pomocniczy: Dr inż. Wanda Sikorska**

**Zabrze 2015**

*Profesorowi Markowi Kowalczukowi oraz Doktor Wandzie Sikorskiej dziękuję za opiekę naukową w trakcie realizacji badań oraz pomoc w przygotowaniu niniejszej rozprawy doktorskiej.*

*Dziękuję tym, którzy okazali mi życzliwość i serdeczność w trakcie wykonywania prac badawczych.*

*Szczególnie dziękuję mojemu Mężowi – za wsparcie, cierpliwość i zrozumienie.*

## Spis treści

I. Wprowadzenie .....	7
II. Przegląd literatury dotyczącej tematu rozprawy .....	10
2.1. Polimery biodegradowalne.....	11
2.1.1. Podział i charakterystyka polimerów biodegradowalnych .....	13
2.1.1.1. Polimery pochodzące ze źródeł odnawialnych.....	13
2.1.1.2. Polimery pochodzące ze źródeł nieodnawialnych.....	16
2.2. Oddziaływania masy kosmetycznej na polimerowy materiał opakowaniowy ....	21
2.2.1. Wybrane surowce stosowane w masach kosmetycznych.....	21
2.2.2. Rodzaje oddziaływań masy kosmetycznej na materiał opakowaniowy.....	22
2.2.3. Mechanizmy reakcji chemicznych zachodzących w poliestrach wobec wybranych składników mas kosmetycznych.....	23
2.2.3.1. Hydroliza estrów .....	24
2.2.3.2. Alkoholiza estrów (transestryfikacja).....	25
2.2.3.3. Hydroliza abiotyczna poliestrów .....	26
2.3. Rodzaje i funkcje opakowań kosmetyków.....	29
2.4. Badania procesu biodegradacji poliestrów.....	34
2.4.1. Badania modelowe biodegradacji.....	35
2.4.2. Badania (bio)degradacji w warunkach naturalnych.....	36
III. Cel i zakres pracy.....	38
IV. Część doświadczalna .....	41
4.1. Stosowane metody analityczne, techniki instrumentalne i aparatura.....	42
4.1.1. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) .....	42
4.1.2. Chromatografia żelowa (GPC) .....	42
4.1.3. Spektrometria mas (ESI-MS).....	43
4.1.4. Obrazowanie powierzchni próbek.....	43
4.1.4.1. Mikroskopia optyczna.....	43

4.1.4.2. Mikroskopia sił atomowych (AFM) .....	43
4.1.5. Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC) .....	43
4.1.6. Inne techniki pomiarowe .....	44
4.2. Stosowane materiały i odczynniki .....	44
4.2.1. Badany materiał polimerowy .....	44
4.2.2. Media degradacyjne .....	48
4.3. Warunki prowadzenia badań .....	50
4.3.1. Test degradacji abiotycznej w warunkach laboratoryjnych badanych materiałów polimerowych.....	50
4.3.2. Kompostowanie przemysłowe folii PBTA z PLA .....	51
4.3.3. Test kompatybilności folii PBTA z PLA .....	52
V. Omówienie wyników badań .....	53
5.1.    Badania oddziaływań wybranych mas kosmetycznych na folie PLA .....	54
5.1.1.    Przebieg procesu degradacji abiotycznej folii PLA w mediach będących wybranymi składnikami mas kosmetycznych .....	54
5.1.1.1.    Zmiany makroskopowe .....	54
5.1.1.2.    Zmiany mikroskopowe .....	57
5.1.1.3.    Zmiany masy .....	61
5.1.1.4.    Zmiany masy molowej .....	64
5.1.1.5.    Charakterystyka produktów degradacji.....	67
5.1.1.6.    Analiza termiczna .....	69
5.1.1.7.    Podsumowanie.....	73
5.1.2.    Wpływ grubości folii na przebieg procesu degradacji abiotycznej PLA ..	74
5.1.2.1.    Zmiany makroskopowe .....	74
5.1.2.2.    Zmiany mikroskopowe .....	75
5.1.2.3.    Zmiany masy .....	76
5.1.2.4.    Zmiany masy molowej .....	78
5.1.2.5.    Charakterystyka produktów degradacji.....	80
5.1.2.6.    Podsumowanie.....	81
5.2.    Badania degradacji abiotycznej folii PLA z (R,S)-PHB .....	82

5.2.1.	Zmiany makroskopowe .....	82
5.2.2.	Zmiany mikroskopowe .....	84
5.2.3.	Zmiany masy .....	86
5.2.4.	Zmiany masy molowej.....	89
5.2.5.	Zmiany składu molowego .....	91
5.2.6.	Podsumowanie .....	92
5.3.	Badania degradacji abiotycznej kształtek PBTA .....	92
5.3.1.	Zmiany makroskopowe .....	92
5.3.2.	Zmiany mikroskopowe .....	93
5.3.3.	Zmiany masy .....	94
5.3.4.	Zmiany masy molowej.....	95
5.3.5.	Zmiany składu molowego .....	95
5.3.6.	Podsumowanie .....	98
5.4.	Badania degradacji abiotycznej kształtek PBTA z PLA.....	98
5.4.1.	Zmiany makroskopowe .....	98
5.4.2.	Zmiany mikroskopowe .....	99
5.4.3.	Zmiany masy .....	100
5.4.4.	Zmiany masy molowej.....	101
5.4.5.	Zmiany składu molowego .....	102
5.4.6.	Podsumowanie .....	103
5.5.	Badania właściwości użytkowych wyrobu wykonanego z folii PBTA z PLA...	103
5.5.1.	Charakterystyka wyrobu wykonanego z folii PBTA z PLA.....	103
5.5.2.	Test kompatybilności wyrobu wykonanego z folii PBTA z PLA.....	104
5.5.3.	Zmiany makroskopowe .....	105
5.5.4.	Zmiany mikroskopowe .....	106
5.5.5.	Zmiany masy .....	106

5.5.6.	Zmiany masy molowej.....	106
5.5.7.	Zmiany składu molowego .....	107
5.5.8.	Podsumowanie .....	107
5.6.	Kompostowanie przemysłowe wyrobu wykonanego z folii PBTA z PLA....	108
5.6.1.	Zmiany makroskopowe .....	108
5.6.2.	Zmiany mikroskopowe .....	109
5.6.3.	Zmiany masy .....	110
5.6.4.	Zmiany masy molowej.....	110
5.6.5.	Zmiany składu molowego .....	111
5.6.6.	Podsumowanie .....	112
VI.	Wnioski końcowe .....	113
	Wykaz najczęściej stosowanych skrótów .....	116
	Streszczenie .....	118
	Abstract.....	120
	Bibliografia .....	122

# Wprowadzenie

Obecnie stosowane opakowania kosmetyków, wykonane głównie z konwencjonalnych tworzyw sztucznych, cechują się takimi zaletami jak lekkość, wytrzymałość mechaniczna i brak oddziaływań pomiędzy nimi a preparatami kosmetycznymi. Jednakże ich odporność na działanie czynników biologicznych sprawia, że po okresie użytkowania stają się balastem dla środowiska, stwarzając problemy związane z utylizacją odpadów opakowaniowych. Co więcej opakowania większości kosmetyków (np. kremów, balsamów, olejków) zawierają trudno usuwalne substancje oleiste, które mogą uniemożliwiać recykling materiałowy. Konieczne jest więc poszukiwanie nowych materiałów, które mogłyby być zastosowane jako opakowania dla kosmetyków i nie stwarzałyby zagrożenia dla środowiska. Ciekawą alternatywą dla opakowań z konwencjonalnych tworzyw sztucznych w przemyśle kosmetycznym może być zastosowanie biotworzyw, w tym biodegradowalnych poliestrów.

**Niezwykle istotne jest jednak określenie, czy i jak składniki mas kosmetycznych oddziałują z biodegradowalnym materiałem polimerowym. Co więcej, ze względu na długi czas kontaktu kosmetyku z opakowaniem (data minimalnej trwałości kosmetyku wynosi 3 lata), ważne jest zastosowanie takiego materiału opakowaniowego, który, posiadając certyfikat wyrobu kompostowalnego, będzie jednocześnie zachowywał swoje właściwości użytkowe przez założony okres czasu.**

W niniejszej pracy przeprowadzono badania wzajemnych oddziaływań między biodegradowalnym materiałem polimerowym a masą kosmetyczną oraz określono przydatność polimerów biodegradowalnych do potencjalnych zastosowań jako opakowania w przemyśle kosmetycznym. Przedstawiono wyniki badań wybranych poliestrów biodegradowalnych takich jak: polilaktyd, mieszanka polilaktydu z poli[(R,S)-3-hydroksymaślanem], poli(adypinian-1,4-butylenu-*ko*-tereftalan-1,4-butylenu) oraz mieszanka polilaktydu z poli(adypinianem-1,4-butylenu-*ko*-tereftalanem-1,4-butylenu) w kontakcie z mediami będącymi głównymi składnikami mas kosmetycznych: woda, etanol, glikol propylenowy, gliceryna i parafina.



Badania stanowiące przedmiot rozprawy były finansowane w ramach projektów:

- 1) MARGEN: „Materiały opakowaniowe nowej generacji z tworzywa polimerowego ulegającego recyklingowi organicznemu” nr POIG 01-03-01-00-018/08;
- 2) PLASTiCE: „Rozwój innowacyjnej środkowoeuropejskiej sieci tworzyw sztucznych przyjaznych środowisku” nr 3CE368P1;
- 3) „DoktoRIS – Program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska” współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego;
- 4) „Regionalny Fundusz Stypendiów Doktoranckich 2” realizowany w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki.

# **Przegląd literatury dotyczącej tematu rozprawy**

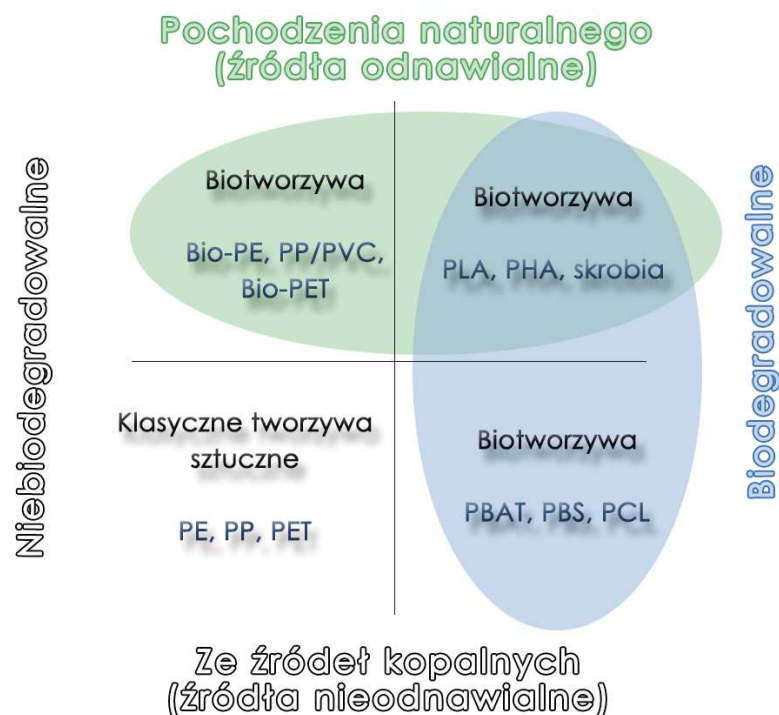
## 2.1. Polimery biodegradowalne

Klasycznymi tworzywami sztucznymi (nie biodegradowalnymi, pochodzącymi ze źródeł nieodnawialnych) są np.: polietylen (PE), polipropylen (PP), poli(tereftalan etylenu) (PET), polistyren (PS), poliwęglan (PW), poli(chlorek winylu) (PCW).

Alternatywą dla klasycznych tworzyw sztucznych mogą być biotworzywa:

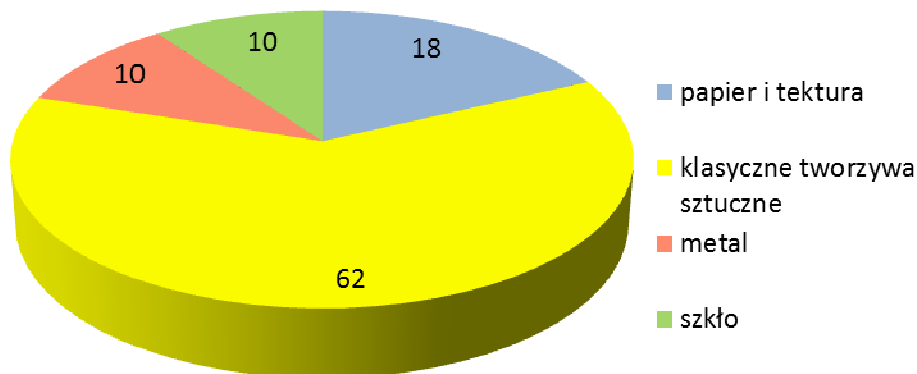
- biodegradowalne pochodzące ze źródeł odnawialnych: polilaktyd (PLA), poli(hydroksyalkaniany) (PHA), skrobia;
- biodegradowalne pochodzące ze źródeł nieodnawialnych: poli(bursztynian butylenu) – PBS i jego kopolimery (w tym poli(bursztynian-*ko*-adypinian butylenu) (PBSA) oraz poli(bursztynian-1,4-butylenu-*ko*-tereftalan-1,4-butylenu) (PBST)), poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (PCL), poli(adypinian-1,4-butylenu-*ko*-tereftalan-1,4-butylenu) (PBTA), poli[(R,S)-3-hydroksymaślan] ((R,S)-PHB).

Podział tworzyw polimerowych przedstawia Rysunek 1.



Rysunek 1. Podział tworzyw polimerowych wg European Bioplastics Association [1]

Klasyczne tworzywa sztuczne są materiałem najczęściej stosowanym w produkcji opakowań kosmetyków. Oprócz nich jako materiał opakowaniowy wykorzystuje się także papier, tekturę, szkło i metal (Rysunek 2).



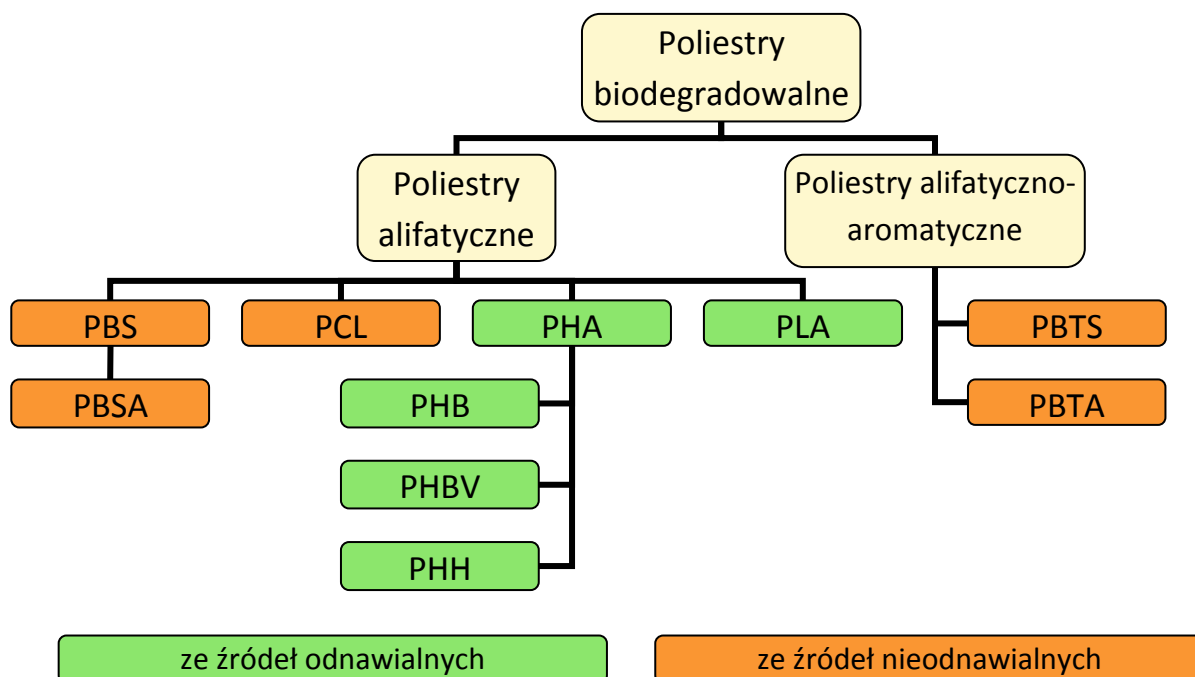
**Rysunek 2. Materiały wykorzystywane do produkcji opakowań kosmetyków – udział procentowy [2]**

Konwencjonalne materiały polimerowe najczęściej używane do produkcji opakowań kosmetyków to: PE, PP, PET, PS, PW, PCW, polietylen o dużej gęstości (HDPE), polietylen o małej gęstości (LDPE).

Opakowania kosmetyków wytworzone z konwencjonalnych materiałów polimerowych są odporne na działanie wody, gazów, temperatury i chemikaliów. Charakteryzują się dużą wytrzymałością mechaniczną, przezroczystością, łatwością barwienia, małą masą i niską ceną. Jednakże klasyczne tworzywa sztuczne nie występują w środowisku naturalnym i nie ulegają biodegradacji, co jest spowodowane ich strukturą chemiczną, między innymi charakterem hydrofobowym tych polimerów, ograniczającym aktywność enzymów. Uniemożliwia to utylizację odpadów opakowaniowych z klasycznych tworzyw sztucznych na drodze recyklingu organicznego. [3,4,5,6,7,8,9]

Konieczne zatem wydaje się zastosowanie w produkcji opakowań kosmetyków nowych materiałów polimerowych zachowujących właściwości użytkowe tradycyjnych tworzyw sztucznych, ale podatnych na degradację na drodze przemian biochemicznych, przy udziale mikroorganizmów. Wśród biodegradowalnych materiałów polimerowych dominującą rolę odgrywają poliestry, zarówno alifatyczne jak i alifatyczno-aromatyczne. Do poliestrów alifatycznych zaliczamy: PBS i jego kopolimery (w tym PBSA), PCL, PHA (w tym poli(hydroksymaślan) – PHB, poli(3-hydroksymaślan-ko-3-

hydroksywalerian) – PHBV i poli(hydroksyheksanian) – PHH) oraz PLA. Natomiast do poliestrów aromatyczno-alifatycznych zaliczamy: PBTS i PBTA (Rysunek 3).



Rysunek 3. Podział poliestrów biodegradowalnych [10]

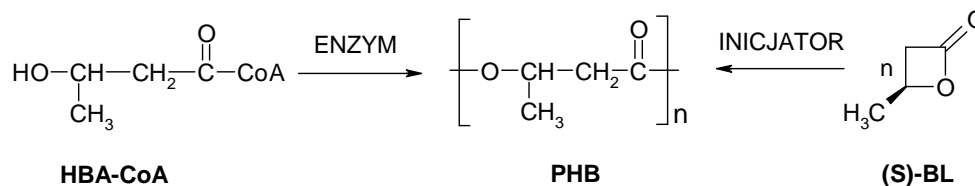
## 2.1.1. Podział i charakterystyka polimerów biodegradowalnych

### 2.1.1.1. Polimery pochodzące ze źródeł odnawialnych

Jak już wcześniej wspomniano materiały biodegradowalne mogą pochodzić zarówno ze źródeł odnawialnych (czyli takich, których wykorzystywanie nie wiąże się z długotrwałym ich deficytem, gdyż ich zasób odnawia się w krótkim czasie) jak i ze źródeł nieodnawialnych (czyli kopalnych). Wśród polimerów ze źródeł odnawialnych największe znaczenie mają poliestry.

**Polihydroksyalkaniany (PHA)** to rodzina naturalnych poliestrów alifatycznych (biopoliestrów), pochodnych  $\beta$ -hydroksykwasów, stanowiących materiał zapasowy (źródło węgla) bakterii. Wytwarzane są one na drodze syntezy bakteryjnej lub z genetycznie modyfikowanych roślin [11,12,13,14,15,16,17,18]. Biopoliestry wykazują nietoksyczność i biokompatybilność oraz podatność na biodegradację. Jednocześnie posiadają właściwości plastyczne, termoplastyczne i elastyczne klasycznych tworzyw sztucznych. Charakteryzują się dobrą barierowością –

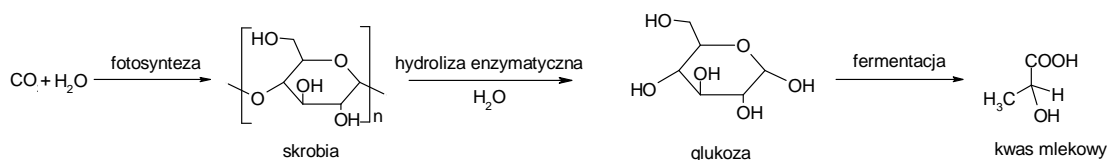
przepuszczalność pary wodnej materiałów z PHA jest niższa w porównaniu do innych materiałów ulegających biodegradacji (np. PLA) [19]. Właściwości PHA można modelować poprzez kontrolę warunków fermentacji oraz zapewnienie odpowiedniego źródła węgla. Najprostszy z tej grupy poli[(R)-3-hydroksymaślan] (PHB), otrzymywany jest na drodze biotechnologicznej (enzymatyczna polimeryzacja kwasu (R)-3-hydroksymasłowego (HBA) z koenzymem A (CoA)) oraz na drodze syntetycznej (polimeryzacja anionowa (S)-β-butyrolaktonu ((S)-BL)) (Rysunek 4).



**Rysunek 4. Otrzymywanie poli[(R)-3-hydroksymaślanu] drogą biotechnologiczną oraz syntetyczną [20,21,22]**

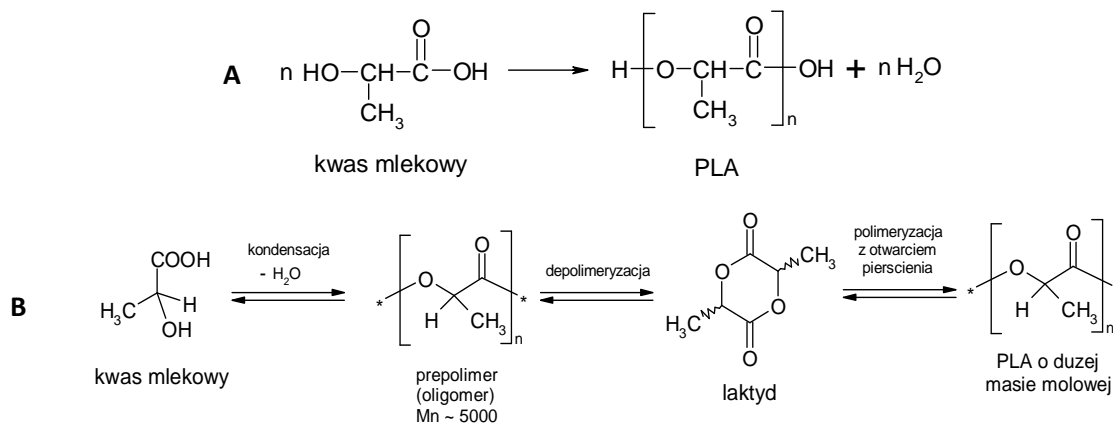
PHB ma duży stopień krystaliczności (80%) a jego temperatura płynięcia jest zbliżona do temperatury rozkładu. Właściwości te utrudniają jego przetwórstwo, a co za tym idzie szersze zastosowanie. Jednakże wprowadzenie do łańcucha polimerowego, w czasie fermentacji mikrobiologicznej, kwasu (R)-3-hydroksywalerianowego (HV) prowadzi do powstania kopolimeru PHBV o niższym stopniu krystaliczności. Dzięki temu polimer może być przetwarzany tradycyjnymi metodami w temperaturze niższej niż temperatura rozkładu polimeru. [23]

**Polilaktyd (PLA)** to biodegradowalny, biokompatybilny, termoplastyczny poliester alifatyczny, produkowany syntetycznie na bazie kwasu mlekowego, otrzymanego w wyniku fermentacji surowców pochodzących ze źródeł odnawialnych takich jak skrobia, celuloza czy cukry proste (glukoza, dekstroza, maltoza, sacharoza) (Rysunek 5).



**Rysunek 5. Schemat otrzymywania kwasu mlekowego [24]**

Synteza PLA może przebiegać na drodze bezpośredniej polikondensacji kwasu mlekowego, albo dwuetapowo – najpierw uzyskuje się laktyd, a następnie przeprowadza jego polimeryzację z otwarciem pierścienia (Rysunek 6).



**Rysunek 6. Jednoetapowa (A) i dwuetapowa (B) synteza PLA [24]**

PLA występuje w dwóch odmianach stereoizomerycznych – enancjomeru L- lub D- (PLLA i PDLA). Udział stereoizomerów L- (S) i D- (R) oraz ich rozkład wzdłuż łańcucha determinuje właściwości oraz budowę PLA (od amorficznej przy wysokiej zawartości D-izomerów do wysokokrystalicznej przy niskiej ich zawartości). PLLA, to polimer izotaktyczny i stereoregularny, o temperaturze zeszklenia  $T_g = 55-65^\circ\text{C}$  i temperaturze topnienia  $T_m = 170-183^\circ\text{C}$ . Mieszanka homochiralnych łańcuchów PDLA i PLLA również jest polimerem izotaktycznym. Mieszanka ta wykazuje zdolność do wytworzenia (w odpowiednich warunkach) stereokompleksów PDLA/PLLA o temperaturze topnienia  $230^\circ\text{C}$ . Natomiast PDLLA, o bezładnym rozkładzie jednostek L i D w łańcuchu polimerowym, to polimer ataktyczny, amorficzny o temperaturze zeszklenia  $T_g = 55-60^\circ\text{C}$  i nie wykazujący temperatury topnienia. [25,26,27]

Na właściwości PLA wpływa również jego masa molowa. Wraz ze wzrostem masy molowej PLLA wzrasta również jego wytrzymałość na zginanie, przy jednoczesnym braku zmiany wytrzymałości na rozciąganie [25]. Natomiast dla PDLLA wraz ze wzrostem masy molowej wzrasta zarówno wytrzymałość na zginanie, jak i wytrzymałość na rozciąganie [11].

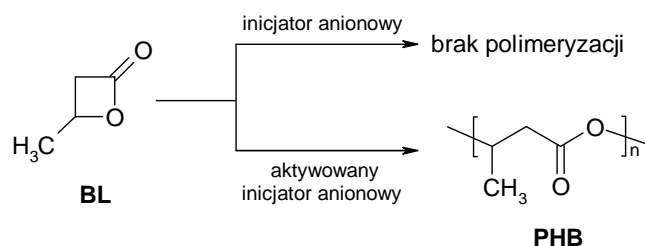
Tworzywa wykonane na bazie PLA mają szeroki zakres zastosowań, co sprawia, że mogą one konkurować z klasycznymi tworzywami termoplastycznymi. Różnice w krystaliczności PLLA i PDLLA mają istotne znaczenie w zastosowaniu praktycznym. Amorficzny PDLLA znajduje zastosowanie w systemach kontrolowanego dostarczania

leku, z kolei semikrystaliczny PLLA ze względu na wysoką wytrzymałość mechaniczną (porównywalną do polistyrenu) i odporność na obciążenia dynamiczne [28], stosowany jest np. do otrzymywania opakowań sztywnych. [29] Ponadto stwierdzono, że proces wielokrotnego przetwarzania PLLA nie wpływa znacząco na szybkość jego degradacji. Stąd odpady technologiczne PLLA mogą być ponownie wykorzystywane w ciągu produkcyjnym, jako dodatek do czystego PLLA. [30]

### 2.1.1.2. Polimery pochodzące ze źródeł nieodnawialnych

Polimerowe materiały biodegradowalne można uzyskać na drodze syntetycznej ze źródeł nieodnawialnych. Najczęściej otrzymywane są poli[(R,S)-3-hydroksymaślan], poli(adypinian-1,4-butylenu-*ko*-tereftalan-1,4-butylenu), poli( $\epsilon$ -kapolakton) oraz poli(bursztynian butylenu) i jego kopolimery.

Syntetyczny **poli[(R,S)-3-hydroksymaślan]** jest najprostszym analogiem PHA. Można uzyskać go poprzez bezpośrednią kopolimeryzację odpowiednich epoksydów z tlenkiem węgla lub przez anionową polimeryzację z otwarciem pierścienia  $\beta$ -butyrolaktonu (4-metylo-2-oksetanonu) wobec aktywowanych makrocyclicznymi ligandami inicjatorów anionowych takich jak etery koronowe lub kryptandy (Rysunek 7) [22,31,32].



**Rysunek 7. Schemat syntezy poli-3-hydroksymaślanu na drodze polimeryzacji anionowej z otwarciem pierścienia  $\beta$ -butyrolaktonu [33]**

Inicjator może być także aktywowany poprzez zastosowanie dużych przeciwjonów lub odpowiednich polarnych rozpuszczalników aprotycznych jak np. DMSO [34,35,36]. Metoda anionowej polimeryzacji z otwarciem pierścienia pozwala otrzymywać polimery  $\beta$ -butyrolaktonu o zróżnicowanej mikrostrukturze (ataktyczne, izotaktyczne, syndiotaktyczne) [22], różnych masach molowych i grupach funkcyjnych. Wzrost łańcucha, niezależnie od zastosowanego inicjatora, zachodzi stereoselektywnie (z inwersją konfiguracji monomeru) na centrach karboksylanowych. W procesie



syntezy (R,S)-PHB niezwykle ważna jest czystość zastosowanego  $\beta$ -butyrolaktonu, która ma wpływ na masę molową otrzymanego polimeru. Synteza (R,S)-PHB o wysokiej masie molowej (powyżej 100 000) na drodze polimeryzacji anionowej powinna być prowadzona w układzie bezrozpuszczalnikowym [32,37] i wymaga rygorystycznej kontroli temperatury mieszaniny reakcyjnej [38,39,40,41,42,43].

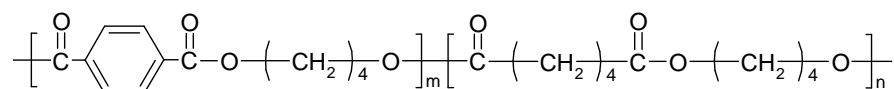
Regioselektywnej anionowej polimeryzacji z otwarciem pierścienia  $\beta$ -laktonu towarzyszą reakcje uboczne prowadzące do powstawania polimerów z nienasyconymi (krotonianowymi) grupami końcowymi. Nienasycone grupy końcowe w polimeryzacji  $\beta$ -butyrolaktonu mogą powstawać zarówno w procesie inicjowania jak i propagacji na karboksylanowych centrach wzrostu. [41] Użyteczną i wygodną techniką, która można wykorzystać do badania na poziomie molekularnym struktury naturalnych i syntetycznych poliestrów alifatycznych, w tym również (R,S)-PHB, jest wielostopniowa spektrometria mas z jonizacją metodą elektrorozpylania, ESI-MS [44].

(R,S)-PHB wykorzystywany jest do fizycznej lub chemicznej modyfikacji polimerów naturalnych – poprzez mieszanie lub na drodze syntezy kopolimerów (blokowych i bezładnych). W mieszankach syntetycznego (R,S)-PHB z naturalnym PHBV (zawierającym 10 %mol merów HV) stwierdzono mieszalność w zakresie badanych składów: 10-50% zawartości (R,S)-PHB [45]. Natomiast kopolimery PHBV oraz jego syntetyczne analogi z laktydem,  $\epsilon$ -kaprolaktonem,  $\beta$ -laktonami i wyższymi laktonami, a także z poli(metakrylanem metylu), poli(alkoholem winylowym), poli(glikolem etylenowym) lub polisacharydami uzyskuje się na drodze polimeryzacji zachodzącej w obecności makroinicjatora albo kopolimeryzacji makromonomerów. Otrzymywane kopolimery posiadają różną strukturę łańcucha: statystyczną, szczepioną, blokową (od diblokowych do multiblokowych) oraz o różną architekturę: liniową, grzebieniową, gwiazdzistą. [46]

Spektrum otrzymywanych liniowych kopolimerów jest ograniczone ze względu na to, że polimeryzacja anionowa z otwarciem pierścienia  $\beta$ -butyrolaktonu zachodzi na centrach karboksylanowych i prowadzi do otrzymywania kopolimerów  $\beta$ -butyrolaktonu z innymi  $\beta$ -laktonami, np.  $\beta$ -alkoksymetylo- $\beta$ -propiolaktonem [35], piwalolaktonem [47] czy  $\beta$ -propiolaktonem [48]. Polimeryzacja anionowa co najmniej dwóch monomerów o podobnych współczynnikach reaktywności pozwala uzyskać polimery o statystycznym rozkładzie tych dwóch rodzajów jednostek konstytucyjnych w łańcuchu polimeru, np. statystyczne kopolimery  $\beta$ -butyrolaktonu z  $\beta$ -alkoksymetylo-

$\beta$ -laktonem [36]. Na drodze żyjącej polimeryzacji anionowej możemy zsyntezować polimery diblokowe dwuetapowo polimeryzując na aktywnym centrum wzrostu homopolimeru drugi monomer [35,47,48]. Inną metodą otrzymywania kopolimerów diblokowych jest polimeryzacja  $\beta$ -butyrolaktonu przy użyciu makroinicjatora, służącego do zainicjowania reakcji polimeryzacji a jednocześnie wbudowującego się w łańcuch powstającej makrocząsteczki [49,50]. Polimery blokowe zawierające blok (R,S)-PHB można otrzymywać na drodze polimeryzacji  $\beta$ -butyrolaktonu inicjowanej makroinicjatorem P(3HB-3HV) oraz poli(hydroksyoktanianem uzyskany w procesie zmydlania odpowiedniego poli(hydroksyalkanianu) [51]. Zmydlanie grup estrowych stosuje się również w celu syntezy makroinicjatorów z poli(metakrylanu metylu). Używane są one następnie do inicjowania polimeryzacji  $\beta$ -butyrolaktonu, która prowadzi do powstania kopolimeru szczepionego o strukturze grzebieniowej (charakteryzującym się dużym zagęszczeniem łańcuchów (R,S)-PHB) [52]. Na drodze anionowej polimeryzacji z otwarciem pierścienia  $\beta$ -butyrolaktonu inicjowanej dikarboksy pochodną poli(glikolu etylenowego) otrzymuje się natomiast triblokowe kopolimery typu poli[(R,S)-3-hydroksymaślan-*blok*-glikol etylenowy-*blok*-(R,S)-3-hydroksymaślan] [53,54]. Kopoliestry można otrzymywać również poprzez kopolimeryzację  $\beta$ -butyrolaktonu z  $\beta$ -walerolaktonem (biomimetyczny P(3HB-3HV)) [55],  $\delta$ -walerolaktonem [56],  $\alpha$ ,  $\beta$ -dimetylo- $\beta$ -propiolaktonem [57],  $\alpha$ -metylo- $\beta$ -laktonem [58],  $\epsilon$ -kaprolaktonem [56,59,60]. W procesie kopolimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP) makromonomerów oligo(glikolu etylenowego) z jedną terminalną grupą metakrylanową oraz makromonomerów oligo[(R,S)-3-hydroksymaślanowych] z terminalną grupą metakrylanową, otrzymuje się szczotki polimerowe o właściwościach amfifilowych [61,62]. Można także otrzymać inne kopolimery amfifilowe  $\beta$ -butyrolaktonu z poli(glikolem etylenowym) [63].

**Poli(adypinian-1,4-butylenu-*ko*-tereftalan-1,4-butylenu)** (PBTA) jest kopoliestrem alifatyczno-aromatycznym (Rysunek 8).



**Rysunek 8. Struktura PBTA z uwzględnieniem sztywnych i elastycznych segmentów [64]**

PBTA otrzymuje się z kwasu tereftalowego lub dimetylotereftalanu, kwasu adypinowego i glikolu 1,4-butylenowego. [65] Badania nad otrzymywaniem i biodegradacją kopoliestrów alifatyczno-aromatycznych, szczególnie PBTA [66], umożliwiły wdrożenie na skalę przemysłową kompostowalnego tworzywa o nazwie Ecoflex<sup>®</sup> produkowanego przez firmę BASF. Materiały tego typu wykazują zdolność do biodegradacji właściwą dla poliestrów alifatycznych, a jednocześnie posiadają właściwości fizyko-chemiczne poliestrów aromatycznych. Kompleksowe badanie struktury molekularnej PBTA przeprowadzono w oparciu o analizę częściowo zdegradowanego kopolimeru przy wykorzystaniu protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego (<sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR) oraz połączonych technik chromatografii cieczowej i spektrometrii mas (LC-ESI-MS<sup>n</sup>). Badania te umożliwiły szczegółową identyfikację budowy chemicznej grup końcowych kopolimeru PBTA, a porównanie danych LC-ESI-MS<sup>n</sup> uzyskanych na jonach dodatnich i ujemnych pozwoliło ponadto na zidentyfikowanie cyklicznych oligomerów, nieobserwowanych przy użyciu NMR [67]. Natomiast techniką <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR wyznaczono sekwencje diad, na podstawie których możliwe jest określenie składu molowego kopoliestru [68]. PBTA jest tworzywem elastycznym o właściwościach użytkowych pozwalających na jego szerokie zastosowanie, np. jako materiał opakowaniowy (torby) i do aplikacji rolniczych (tunele szklarniowe i folie do ściółkowania) [69]. Zmianę właściwości PBTA można uzyskać poprzez mieszanie go np. z bezwodnikiem maleinowym [70,71] albo PHBV [72,73]. Po zmieszaniu PBTA z PLA i TPS uzyskuje się tworzywo o właściwościach zbliżonych do polipropylenu (PP) [74,75]. Mieszanki PBTA z innymi polimerami wytwarzają firmy Tianan i BASF.

**Poli(ε-kaprolakton)** (PCL) to syntetyczny, liniowy poliester alifatyczny. Produkowany jest metodą polimeryzacji z otwarciem pierścienia ε-kaprolaktonu. Wykazuje dobrą zdolność biodegradacji oraz podatność na degradację hydrolytyczną. Jednak ze względu na niską temperaturę płynięcia (około 60°C) jego przetwórstwo jest znacznie utrudnione. PCL znajduje głównie zastosowanie do celów medycznych w produkcji biodegradowalnych nici chirurgicznych i opatrunków usztywniających. [76,77]

**Poli(bursztynian butylenu)** (PBS) jest wytwarzany z kwasu bursztynowego i 1,4-butanodiolu. Jego właściwości mechaniczne są porównywalne z PP i LDPE. PBS

dostępny jest na rynku jako Bionolle<sup>®</sup> (Showa Highpolymer, Japonia) lub SkyGreen BDP<sup>®</sup> (SK Polymers, Korea) [78]. Zaproponowane dotychczas sposoby syntezy PBS i jego kopolimerów z PBT i PET są nieefektywne, stwarzają trudności do zastosowania przemysłowego i generują wysokie koszty produkcji. Dodatkowo materiały te mają niskie masy molowe, a biała barwa i brak przezroczystości oraz odporność termiczna utrudniają ich szerokie zastosowanie w przetwórstwie. [23,79,79,80,81,82,83,84,85]

## **2.2. Oddziaływania masy kosmetycznej na polimerowy materiał opakowaniowy**

Pomiędzy biodegradowalnym materiałem polimerowym a składnikami masy kosmetycznej, m. in. takimi jak woda, alkohol etylowy, glikol propylenowy, gliceryna i parafina mogą zachodzić oddziaływania wpływające na właściwości użytkowe opakowania.

### **2.2.1. Wybrane surowce stosowane w masach kosmetycznych**

#### **Woda**

Woda jest głównym surowcem stosowanym w produkcji mas kosmetycznych i może stanowić w nich od 50% do 80% zawartości. Znajduje zastosowanie jako rozpuszczalnik dla bardzo wielu substancji, jest składnikiem konsystencjotwórczym oraz nośnikiem substancji aktywnych. Ma odczyn obojętny dla skóry i wykazuje dobre właściwości aplikacyjne. Do produkcji preparatów kosmetycznych często używa się wód mineralnych, ale najczęściej wody demineralizowanej i destylowanej, oczyszczonej dodatkowo pod kątem mikrobiologicznym. [86,87]

#### **Alkohole**

Alkohole znajdują zastosowanie w kosmetyce i perfumerii jako rozpuszczalniki, środki odtłuszczające i dezynfekujące oraz emulgatory i nawilżacze. Stosowane są w stężeniach rzędu 20-80% w preparatach kosmetycznych i 70-96% w perfumach. Wykorzystuje się zarówno alkohole jedno- jak i wielowodorotlenowe. [88,89,90]

Alkohole jednowodorotlenowe w preparatach kosmetycznych są rozpuszczalnikami substancji czynnych i zapachowych oraz barwników, które nie są rozpuszczalne w wodzie lub rozpuszczają się w niej trudno. Są one bardzo dobrymi rozpuszczalnikami dla acetonu, octanu etylu, estrów, olejków zapachowych i tłuszczów. Jednym z częściej stosowanych w produkcji kosmetyków alkoholi jednowodorotlenowych jest alkohol etylowy (etanol). Oprócz tego wykorzystuje się propanol (lakiery do paznokci, pianki do włosów), izopropanol (preparaty dezynfekujące, toniki lecznicze, lakiery i pianki do włosów, preparaty do masażu) i butanol (lakiery i zmywacze do paznokci). [87,88,89]

Alkohole wielowodorotlenowe, dzięki obecności grup wodorotlenowych, wykazują właściwości higroskopijne: wiążą wilgoć z powietrza i zatrzymują ją w skórze, dzięki czemu wygładzają i nawilżają górne warstwy naskórka. Dlatego też w preparatach kosmetycznych stosowane są przede wszystkim jako substancje nawilżające (nazywane humektantami). [86,87,88] Jednym z częściej stosowanych w produkcji kosmetyków alkoholi wielowodorotlenowych jest glikol propylenowy, alkohol dwuwodorotlenowy, dodawany do kosmetyków oczyszczających i zmiękczających. [87,88]

W kosmetykach często stosuje się także alkohol trójwodorotlenowy - glicerynę. Jest ona substancją przenikającą do warstwy rogowej i poprawiającą jej właściwości barierowe. Wiąże się z nasyconymi i nienasyconymi kwasami tłuszczowymi, tworząc oleje i tłuszcze. Stosowana jest do wyrobu kremów, maści, mydeł oraz wód toaletowych. W produkcji mas kosmetycznych wykorzystuje się także sorbitol dodawany najczęściej do żeli, past do zębów i kremów do ciała. [87,88]

### **Węglowodory**

Jedne z częściej stosowanych w kosmetyce węglowodórów to parafiny, które są mieszaniną stałych węglowodórów nasyconych będących frakcją ropy naftowej o temperaturze wrzenia  $>350^{\circ}\text{C}$ . Wśród parafin wyróżniamy oleje, wazeliny i woski mineralne. Oleje nie wnikają w warstwę rogową skóry, tylko pozostają na jej powierzchni, tworząc powłokę natłuszczającą, nie wchodzącą w reakcje chemiczne ze składnikami skóry. Wykazują dużą odporność na utlenianie i hydrolizę, posiadają właściwości hydrofobowe. Stanowią bazę preparatów do masażu, kremów, mleczek, płynów do włosów, maseczek, preparatów przeciwsłonecznych i wodoodpornych. Wazeliny znajdują zastosowanie w kosmetykach kolorowych (do makijażu) oraz preparatach ochronnych. Woski mineralne wykorzystywane są natomiast do produkcji pomadek do ust, dezodorantów w sztyfcie oraz masek parafinowych. [87,88,89]

### **2.2.2. Rodzaje oddziaływań masy kosmetycznej na materiał opakowaniowy**

Poznanie wpływu masy kosmetycznej na materiał opakowaniowy umożliwia zdefiniowanie i zminimalizowanie potencjalnych defektów gotowych wyrobów wytworzonych z nowych biodegradowalnych materiałów polimerowych. W tym celu

proceeds the research in the field of „forensic engineering of advanced polymeric materials, FEAPM) in simulated and natural conditions [91]. Obtaining basic knowledge about interactions between cosmetic product and packaging, as well as the influence of packaging on the cosmetic product, allows for a better direction of the use of advanced polymeric materials and the avoidance of problems during the use of finished products. [92]

Determination of the migration of substances from the packaging to the cosmetic product is a basic criterion for the safety of the packaging material, and according to the EU regulation no 1223/2009 [93], it should be specifically studied [94]. These interactions are determined on the basis of compatibility tests. Compatibility of packaging and cosmetics depends above all on the type of material from which the packaging was made. Packaging must be compatible with the product, which means that the components of the packaging must not react with the cosmetic product and the product must not have a negative effect on the packaging. An inappropriate choice of material, from which the packaging will be made, can lead to changes in consistency, color, odor and delamination of the cosmetic product. A common cause of incompatibility is the presence of additives in the packaging material (fillers, stabilizers, UV stabilizers, foaming agents, thermal stabilizers, pigments) and contaminants that occur during production. Interactions between the components of the cosmetic product and the packaging can have a physical, chemical and mechanical character. Under the influence of these interactions, the packaging can lose its properties. Common damages to packaging include: change in color, odor, cloudiness, delamination, deformation of the material (swelling, delamination, loss of seal, cracking) up to degradation of the material. [95,96]

### **2.2.3. Mechanizmy reakcji chemicznych zachodzących w poliestrach wobec wybranych składników mas kosmetycznych**

As a result of the interactions of the cosmetic product with the packaging made of biodegradable material, degradation of the polymer can lead to the loss of useful properties of the packaging material.

Podatność polimeru na degradację uzależniona jest od jego budowy (liniowy czy rozgałęziony), obecności określonych grup chemicznych w cząsteczce (szybciej będą degradować polimery z grupami amidowymi, estrowymi czy mocznikowymi), siły między wiązaniami. Na degradację jednego materiału może wpływać jednocześnie kilka czynników i zazwyczaj mamy do czynienia z kilkoma mechanizmami degradacji jednocześnie. [6,97,98] Poliestry w tych warunkach ulegają głównie procesom hydrolizy i alkoholizy.

### **2.2.3.1. Hydroliza estrów**

Hydroliza estrów zazwyczaj zachodzi w środowisku kwaśnym lub zasadowym. Podczas ogrzewania w kwaśnym lub zasadowym roztworze wodnym ester ulega konwersji do kwasu karboksylowego i alkoholu lub fenolu.

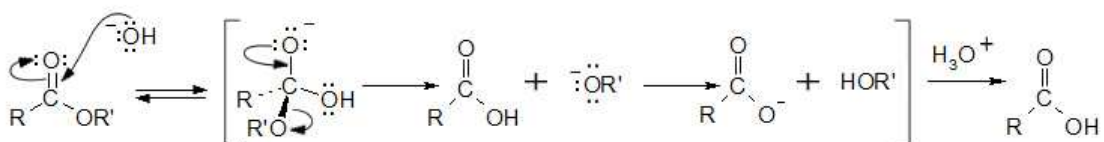
W zależności od miejsca rozpadu będziemy mieć do czynienia z rozpadem wiązania acyl-tlen lub alkil-tlen.

W celu rozróżnienia mechanizmów hydrolizy stosuje się symbole, które określają rodzaj środowiska reakcji, miejsce rozpadu cząsteczki estru oraz rząd reakcji. Przykładowo  $B_{Ac}2$  oznacza: hydroliza w środowisku zasadowym, rozpad acyl-tlen, etapem najwolniejszym jest reakcja dwucząsteczkowa, natomiast  $A_{Ac}2$  oznacza: hydroliza w środowisku kwaśnym, rozpad acyl-tlen, etapem najwolniejszym jest reakcja dwucząsteczkowa. [99, 100]

#### **Hydroliza estrów w środowisku zasadowym**

Hydroliza estrów w środowisku zasadowym jest ułatwiona ze względu na obecność silnie nukleofilowego czynnika, jonów  $OH^-$ . Reakcja ta najczęściej przebiega według mechanizmu  $B_{Ac}2$ , w którym w pierwszym etapie jest odwracalna addycja nukleofilowa jonu  $OH^-$  do węgla grupy karbonyłowej estru. Dalej następuje eliminacja jonu alkoksylowego. W kolejnym etapie jon alkoholowy przyciąga proton z kwasu karboksylowego, dając jon karboksylanowy. Następnie, poprzez dodanie wodnego roztworu kwasu mineralnego, jon karboksylanowy zostaje całkowicie sprotonowany, co prowadzi do otrzymania wolnego kwasu karboksylowego.



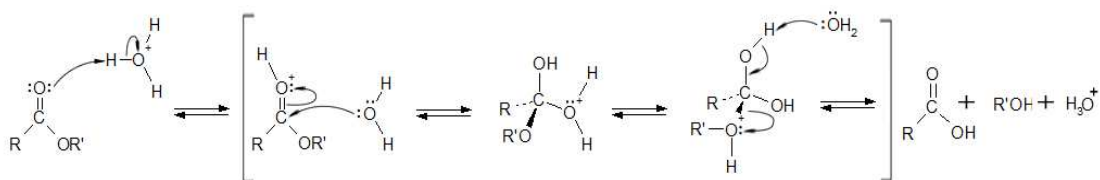


Nieodwracalność wymiany protonu decyduje o tym, że cały proces hydrolizy w środowisku zasadowym jest reakcją nieodwracalną, w przeciwieństwie do hydrolizy w środowisku kwaśnym. [99, 100]

### Hydroliza estrów w środowisku kwaśnym

Hydroliza kwasowa estrów najczęściej przebiega według mechanizmu  $A_{Ac}2$  i jest reakcją odwracalną.

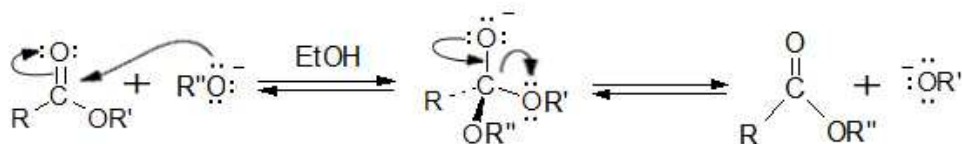
W pierwszej kolejności ester zostaje aktywowany w kierunku ataku nukleofilowego przez protonowanie atomu tlenu w grupie karbonylowej estru, po czym następuje addycja nukleofilowa wody, w wyniku czego powstaje tetraedyczny produkt przejściowy. Przeniesienie protonu prowadzi do konwersji  $-OR$  w dobrą grupę opuszczającą. W wyniku przeniesienia protonu i eliminacji alkoholu powstaje wolny kwas karboksylowy i następuje odtworzenie katalizatora kwasowego. [99, 100]



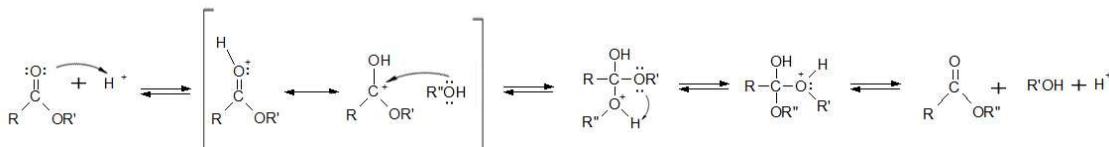
#### 2.2.3.2. Alkoholiza estrów (transestryfikacja)

Transestryfikacja jest to proces odwracalny zachodzący pomiędzy estrem a alkoholem w obecności katalizatorów kwaśnych lub zasadowych.

Alkoholiza w środowisku kwaśnym przebiega według takiego mechanizmu, jak hydroliza, tylko do grupy karbonylowej estru przyłącza się cząsteczka alkoholu (a nie wody, jak w hydrolizie).



Natomiast alkoholiza w środowisku zasadowym polega na odwracalnym przyłączeniu jonu alkoksylogowego do grupy karbonylowej estru. [99, 100]



### 2.2.3.3. Hydroliza abiotyczna poliestrów

Degradacja chemiczna spowodowana jest czynnikami chemicznymi (zasady, kwasy, rozpuszczalniki, reaktywne gazy) i zachodzi, gdy reakcja inicjowana jest przez związki chemiczne o niskich masach molowych. [101,102,103,104,105] Jednym z takich związków jest woda, która powoduje zachodzenie degradacji hydrolitycznej polimerów (hydrolizę) i prowadzi do obniżenia masy molowej badanej próbki w wyniku statystycznego cięcia łańcucha polimerowego. Powoduje to pogorszenie właściwości mechanicznych materiału, aż do jego dezintegracji. Podczas degradacji hydrolitycznej krystaliczność, stopień usieciowania i inne właściwości materiału, związane z morfologią polimerów, wpływają na wnikanie czynnika chemicznego w głąb polimeru. [106,107] Szybkość hydrolizy zależy też od temperatury reakcji, rodzajów mediów degradacyjnych, wartości pH, pojemności buforowej, siły jonowej, hydrofilowości czy grubości próbki [106,108]. Hydrolizę abiotyczną polimerów najczęściej ocenia się analizując zmiany masy, masy molowej, dyspersji oraz zmiany makro- i mikroskopowe zachodzące na powierzchni badanych próbek [106,109,110,111,112,113,114].

Testy degradacji hydrolitycznej polimerów biodegradowalnych, szczególnie do zastosowań medycznych wewnątrz organizmu, przeprowadzane są w temperaturze 37°C [29,115,116,117,118,119,120,121]. Zgodnie z normą ISO 15814 prowadzi się także badania przyspieszonej degradacji w temperaturze 70°C [122].

Jako media degradacyjne stosuje się wodę destylowaną lub wodę o czystości medycznej, a także wodę pitną [123,124,125] oraz bufor o zakresie wartości pH od 3,5 do 15 [29,115,116,117,118,119,120,121,122,123].

Powstające w czasie degradacji produkty niskocząsteczkowe uwalniane są z materiału do środowiska degradacji. Jeśli proces ten jest szybszy niż dyfuzja wody w głąb próbki, to zachodzi erozja powierzchniowa. W odwrotnej sytuacji następuje erozja w całej objętości polimeru [126]. W przypadku degradacji hydrolytycznej PLA oraz kopolimeru laktyd-*ko*-glikolid (PGLA) obserwuje się szybszą degradację wewnątrz materiału (efekt autokatalityczny), a szybkość dyfuzji produktów degradacji do środowiska jest stosunkowo wolna [109,111,127,128,129]. Powoduje to wzrost stężenia karboksylowych grup końcowych, których obecność przyspiesza hydrolizę łańcucha polimerowego wewnątrz próbki. Z uwagi na obecność dwóch populacji makrocząsteczek, która jest związana z różnymi szybkościami degradacji na powierzchni i wewnątrz próbki, jako wynik autokatalizy, obserwuje się dwumodalne/multimodalne krzywe GPC. Opisany mechanizm jest zjawiskiem ogólnie występującym w czasie degradacji większych wyrobów z PLA. [108,128,130]

Zaobserwowano, że w przypadku testów prowadzonych w temperaturze wyższej od temperatury zeszklenia ( $T_g$ ) PLA, proces hydrolizy zachodzi szybciej [115,116,117,119,124], jednak degradacja krystalicznego PLA przebiega wolniej niż formy amorficznej [123].

Wzrost wartości pH w trakcie hydrolizy PLA i PGLA powoduje zmniejszenie szybkości degradacji [29,131,132].

Przeprowadzono testy degradacji hydrolytycznej dla PHB, PHBV oraz mieszanki PHBV z trioctanem celulozy (CTA) w roztworach o pH 7,4, 10,0 i 13,0 oraz w temperaturze 37°C. Wykazano, że dla PHB oraz PHBV degradacja przebiega szybciej w środowisku alkalicznym (w roztworach o pH 10,0 i 13,0 proces zachodził szybciej niż dla roztworu o pH 7,4). Nieznacznie szybciej degradował PHBV niż PHB, czego przyczyną była mniejsza krystaliczność badanych próbek, a większa ilość obszarów amorficznych, które ułatwiają przenikanie cząsteczek wody, a następnie hydrolizę wiązań estrowych. Dla mieszanki PHBV/CTA degradacja była znacznie wolniejsza niż dla PHB i PHBV, co autorzy tłumaczą obecnością silnie rozgałęzionych grup estrowych i większą liczbą trzeciorzędowych atomów węgla. [133]

Szybszą degradację PHB w warunkach roztworów zasadowych wykazał także w swojej pracy Yu i wsp. [134]. Przyspieszenie procesu hydrolizy PHB następujące w podwyższonej temperaturze obserwowane było przez Bucci i wsp. [135].

Badano również wpływ modyfikacji naturalnego PHB ( $M_w = 641\ 000$ ,  $M_w/M_n = 2,1$ ) poprzez dodanie ataktycznego PHB ( $M_w = 10\ 000$ ,  $M_w/M_n = 1,1$ ) i PHB o niskiej masie molowej ( $M_w = 3\ 000$ ,  $M_w/M_n = 1,5$ ). Testy przeprowadzono w roztworze buforowym o pH 7,4 w temperaturach 37°C i 70°C. Wykazano, że degradacja PHB niemodyfikowanego przebiegała stosunkowo wolno (obniżenie o połowę masy molowej próbki degradowanej w 37°C nastąpiło po 1 roku testów), dodatek PHB o niskiej masie molowej nie miał wpływu na przebieg procesu, natomiast dodatek ataktycznego PHB przyspieszył proces degradacji. [119]

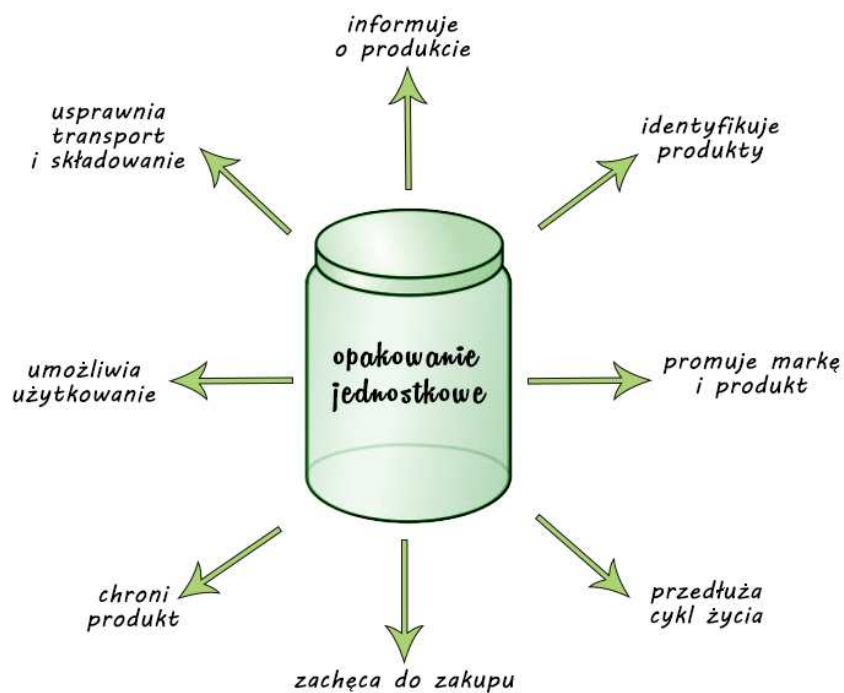
Hydroliza poliestrów aromatycznych, np. poli(tereftalanu butylenu) (PBT) w temperaturze pokojowej lub w warunkach otoczenia jest bardzo wolna. Natomiast wprowadzenie w łańcuch polimerowy poliestrów alifatycznych ulegających hydrolizie zmienia właściwości hydrolityczne materiału bez znaczącej zmiany właściwości fizycznych i mechanicznych. Badania dotyczące biodegradacji alifatyczno-aromatycznych kopoliestrów wykazały, że istotne pogorszenie właściwości nastąpiło dopiero przy znacznym zmniejszeniu części aromatycznej kopoliestru. Wykazano, że kopolimer o 45% zawartości części aromatycznej wolniej ulegał degradacji hydrolitycznej niż kopolimer o zawartości części aromatycznej wynoszącej 40%. [136]

Badania dotyczące wpływu zawartości poszczególnych komonomerów na szybkość degradacji kopolimeru aromatyczno-alifatycznego prowadzono także dla PBTA w wodzie i roztworze o pH 2,3 w 70°C. Uzyskane rezultaty potwierdziły, że szybkość degradacji malała wraz ze wzrostem zawartości kwasu tereftalowego w badanym kopoliestrze [137].

Przeprowadzono również badania degradacji komercyjnych folii (torby handlowe) zawierających w składzie PLA i BTA. Testy prowadzono w wodzie destylowanej w 70°C. Zaobserwowane zmiany masy, masy molowej oraz powierzchni badanych próbek świadczyły o podatności badanych materiałów na degradację hydrolityczną. [125]

### 2.3. Rodzaje i funkcje opakowań kosmetyków

Zasadniczą funkcją opakowania jest ochrona produktu przed czynnikami zewnętrznymi. Opakowania produktów płynnych, sypkich czy preparatów kosmetycznych są nierozdzielnie związane z ich zawartością przez cały cykl życia produktu. Różnorodność opakowań kosmetyków uzależniona jest od konsystencji produktu i jego przeznaczenia oraz formy aplikacji. Wśród nich możemy wyróżnić butelki (z dozownikami lub bez), opakowania typu roll-on (z kulką dozującą), słoiki, pudełka, tubki, sztyfty (na szminki, błyszczki, pomadki), saszetki. Opakowania jednostkowe oprócz funkcji ochronnej spełniają jeszcze kilka innych, co przedstawiono na Rysunku 9.



Rysunek 9. Funkcje opakowania jednostkowego [138]

Na opakowaniu muszą znaleźć się także informacje dotyczące składu produktu, jego masy, daty przydatności do użycia. Odpowiednie oznakowanie towaru jest niezwykle ważne szczególnie w przypadku sprzedaży samoobsługowej. Opakowanie spełnia bowiem również funkcję promocyjno-marketingową. Forma, kolorystyka, wielkość, materiał, z którego zostało ono wykonane a także jego estetyka niejednokrotnie decydują o wyborze danego, konkretnego produktu, szczególnie w przypadku preparatów kosmetycznych. [101]

Niektóre firmy kosmetyczne zmieniają opakowania co 1-2 lata, podążając za zmieniającą się modą na rynku. Bardzo często takie działanie wystarcza, by zwiększyć sprzedaż danego produktu. Opakowanie powinno wzbudzać w konsumentach pozytywne emocje i zwracać na siebie uwagę, wywoływać wrażenie prestiżu i luksusu marki.

Osobną kwestią jest problem odpowiedniego zagospodarowania odpadu opakowaniowego powstającego po okresie użytkowania kosmetyku.

Wśród metod gospodarowania odpadami wyróżniamy: odzysk (w tym recykling i odzysk energii) oraz składowanie [139,140].

W odniesieniu do odpadów opakowaniowych odzyskiem nazywamy celowe działania, które zmierzają do ograniczenia ilości odpadów deponowanych na składowiskach poprzez przemysłowe wykorzystanie tych odpadów do pozyskania energii oraz surowców.

Dobór metody odzysku powinien być uzasadniony ekonomicznie i jest uzależniony od rodzaju zastosowanego materiału opakowaniowego, pochodzenia odpadu i jego ewentualnej toksyczności.

Energię odzyskuje się poprzez spalanie m.in. konwencjonalnych tworzyw sztucznych, papieru, drewna i opakowań wielomateriałowych, w których jako składniki występują tworzywa sztuczne i papier.

Wśród metod recyklingu odpadów opakowaniowych wyróżniamy:

**Recykling materiałowy**, czyli fizyczny i/lub chemiczny proces, w którym opakowania użytkowe przetwarzane są na surowiec wtórny, będący materiałem podstawowym lub składowym do wytworzenia produktu finalnego. [76,77,78] Recyklingowi materiałowemu poddaje się: szkło, stal, aluminium, klasyczne tworzywa sztuczne, papier i tekturę. [141]. Recykling materiałowy opakowań kosmetyków utrudniają pozostałości substancji oleistych.

Recykling materiałowy nie obejmuje:

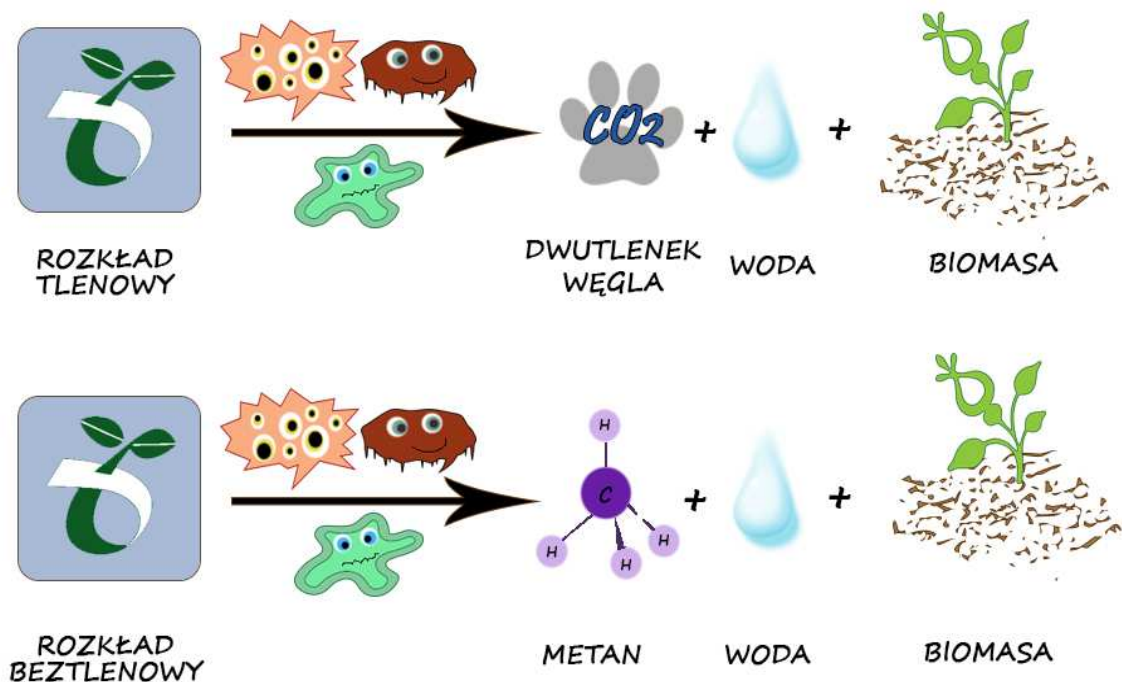
- 1) segregacji i sortowania odpadów,
- 2) czynności niezbędnych do przeprowadzenia dla przywrócenia opakowania wielokrotnego użytku do stanu umożliwiającego ponowne jego wykorzystanie,
- 3) uzyskania surowca wtórnego, nie wykorzystanego przy produkcji wyrobu finalnego,

4) wykorzystania odpadów jako źródła energii.

**Recykling chemiczny**, inaczej recykling surowcowy. Proces ten polega na degradacji tworzywa do związków niskocząsteczkowych lub na całkowitej depolimeryzacji (do związków wyjściowych bądź ich pochodnych). Do tego rodzaju recyklingu niezbędne są czyste i jednorodne polimerowo odpady. [142]

**Recykling organiczny** – na podstawie norm (PN-EN 13193, PN-EN 13429, PN-EN 13430, PN-EN 13431, PN-EN 13432) jest to rozkład tlenowy (kompostowanie) lub beztlenowy (biometanizacja) biodegradowalnych części odpadów opakowaniowych, przeprowadzany w kontrolowanych warunkach i przy wykorzystaniu mikroorganizmów, prowadzący do wytworzenia stabilnych pozostałości organicznych oraz wody i dwutlenku węgla lub metanu. [140,141]

Różnice między rozkładem tlenowym i beztlenowym przedstawia Rysunek 10:



**Rysunek 10. Produkty degradacji dla warunków tlenowych i beztlenowych [143]**

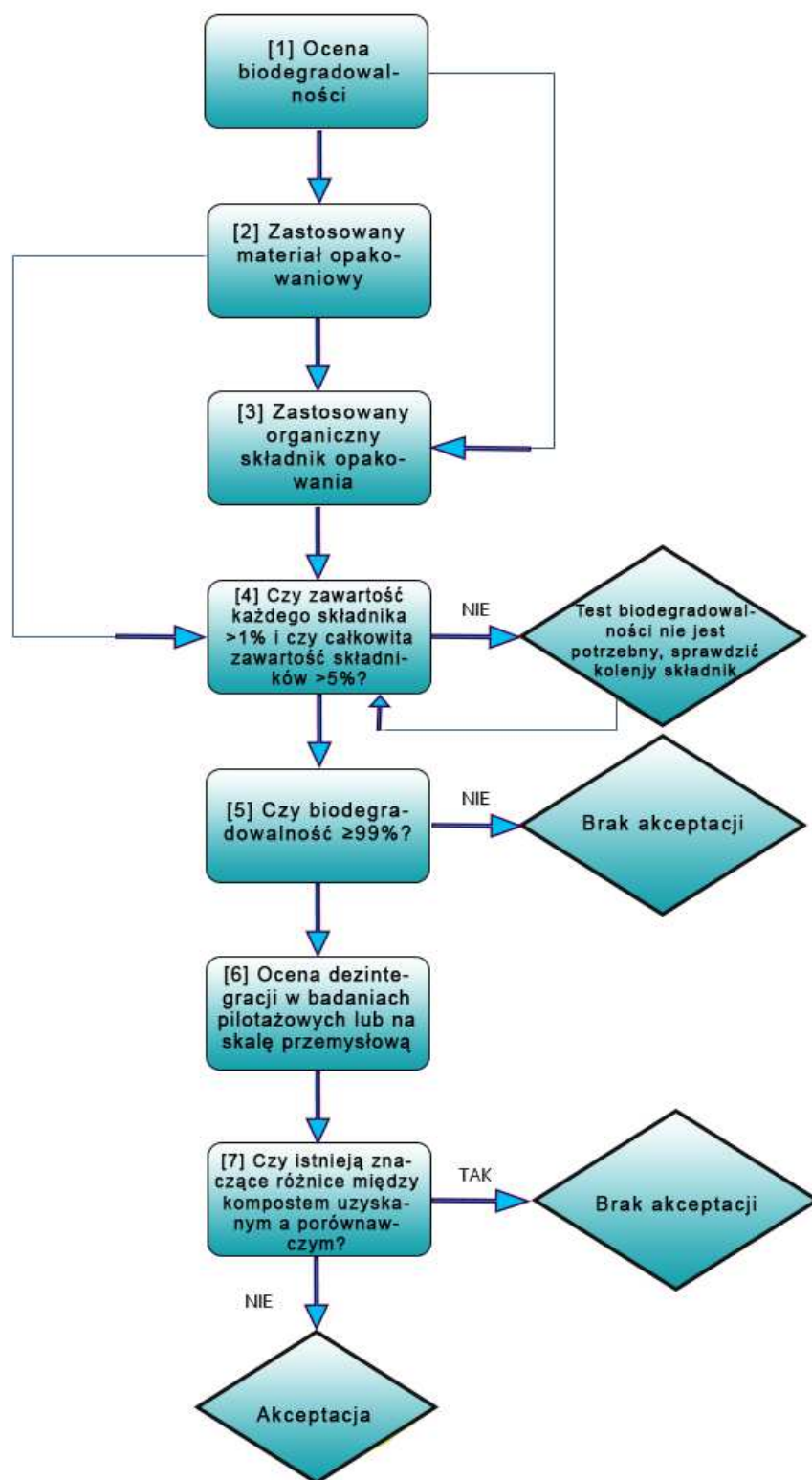
Materiał opakowaniowy albo element opakowania można zakwalifikować do odzysku organicznego, jeżeli spełnia następujące kryteria:

- 1) dla procesu kompostowania przemysłowego, trwającego maksymalnie 6 miesięcy, wymaga się, aby przynajmniej 90% materiału uległo przekształceniu w CO<sub>2</sub> [144];
- 2) w warunkach beztlenowych w czasie 2 miesięcy badań stopień degradacji (określony na podstawie wydzielonego biogazu) powinien wynosić 50% lub mieć wartość niższą od wartości teoretycznej dla badanego materiału [145].

Jeśli istnieje taka możliwość, to degradację dobrze jest przeprowadzić na opakowaniu w formie finalnej (badania w skali pilotażowej). Pozwala to określić ewentualne negatywne skutki związane z procesem biodegradacji w momencie degradowania dużych ilości danego materiału. [109]

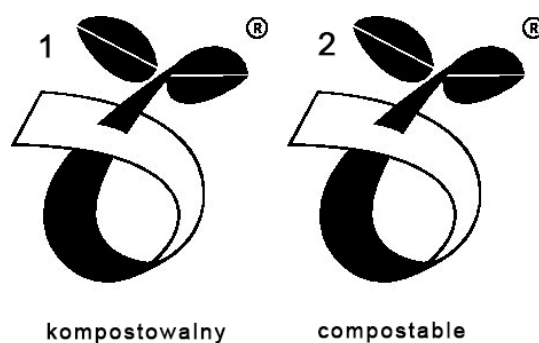
Opakowania przeznaczone do zbiórki jako bioodpady muszą być w łatwy sposób rozpoznawane jako biodegradowalne i nadające się do kompostowania. Aby opakowanie mogło być poddane kompostowaniu, to każdy jego składnik powinien spełniać założenia biodegradowalności. Należy również ocenić dezintegrację próbki oraz przeprowadzić badania składu chemicznego (oznaczenie zawartości związków lotnych), zawartości metali ciężkich i składników niebezpiecznych dla środowiska. Zawartość w opakowaniu składników niebezpiecznych lub możliwość ich powstania w czasie biodegradacji dyskwalifikuje opakowanie jako biodegradowalne. Jeżeli materiał opakowaniowy jest pochodzenia naturalnego i nie jest modyfikowany chemicznie, to nie są wymagane badania biodegradacji i można przejść do oceny dezintegracji w badaniach pilotażowych lub na skalę przemysłową (punkt 6 na Rysunku 11). Jeżeli materiał nie jest pochodzenia naturalnego lub był modyfikowany chemicznie, to należy przeprowadzić ocenę biodegradowalności według poniższego schematu (Rysunek 11):





Rysunek 11. Ocena przydatności opakowania do odzysku organicznego [109]

Przydatność opakowań polimerowych do kompostowania potwierdza odpowiedni certyfikat. W Europie jednostką prowadzącą system certyfikacji wyrobów przydatnych do kompostowania jest DIN CERTCO, a w Polsce uprawnienia do prowadzenia certyfikacji zgodnie z normą PN-EN 13432 oraz przyznawania krajowego znaku przedstawionego na Rysunku 12 posiada Instytut Badawczy Opakowań w Warszawie.



**Rysunek 12. Znak krajowy (1) i międzynarodowy (2) umieszczany na opakowaniach kompostowalnych [146]**

Obecność tego znaku na opakowaniu informuje, że ulega ono biodegradacji, nadaje się do kompostowania i powinno podlegać selektywnej zbiórce razem z odpadami organicznymi.

Opakowania wytworzone z polimerów biodegradowalnych ulegają biodegradacji a także degradacji atmosferycznej.

#### ***2.4. Badania procesu biodegradacji poliestrów***

Biodegradacja to proces zachodzący w środowisku pod wpływem aktywności enzymatycznej mikroorganizmów (najczęściej bakterii i grzybów), którego ostatecznymi produktami są biomasa, sole, minerały, woda i gazy ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ). [149,147,148,149]

Proces biodegradacji przebiega według dwuetapowego mechanizmu. Pierwszym etapem jest hydroliza abiotyczna prowadząca do stopniowego spadku masy molowej polimeru (depolimeryzacja). W tym etapie, w sprzyjających warunkach (temperatura, pH, wilgotność, obecność soli, dostęp tlenu), mikroorganizmy wydzielają zewnątrzkomórkowe enzymy. W czasie drugiego etapu (mineralizacja) mikroorganizmy metabolizują rozpuszczalne w wodzie monomery i oligomery powstałe w wyniku

depolimeryzacji. Te dwa etapy biodegradacji mogą zachodzić przy udziale tych samych bądź różnych mikroorganizmów. [150,151,152,153,154,155]

#### 2.4.1. Badania modelowe biodegradacji

(R,S)-PHB może ulegać zarówno indukowanej hydrolizie enzymatycznej wobec depolimerazy PHA (PhaZ7), jak i wobec depolimerazy PhaZ5 w obecności fazy krystalicznej drugiego polimeru (Tabela 1). Biodegradacja (R,S)-PHB zachodzi zarówno wtedy, gdy składnik krystaliczny jest podatny na atak enzymatyczny np. n-PHB, PHBV, jak i wówczas, gdy enzym nie powoduje degradacji tego składnika np. PCL, PLLA i poli(piwalolakton). Ponadto enzymatyczna degradacja (R,S)-PHB może zachodzić również wówczas, gdy stanowi on mieszanę z polimerami amorficznymi o wysokiej temperaturze zeszklenia, np. poli(metakrylan metylu) czy PDLLA. [156]

**Tabela 1. Specyficzność depolimerazy PHA, wyizolowanej z *P. Lemoignei* wobec poliesterów otrzymanych z krótko-łańcuchowych hydroksyalkanianów po 30h inkubacji w buforze Tris-HCl (pH = 8) [157]**

Depolimeraza	Biodegradowany materiał (stosunek wagowy)			
	a-PHB	PHB	PHBV	PHBV/a-PHB (50/50)
PhaZ7	++	-	-	brak danych
PhaZ5	-	+	+	++

- brak aktywności; + aktywność < 30 mg/cm<sup>2</sup>; ++ aktywność > 30 mg/cm<sup>2</sup>

W celu poznania rodzaju mikroorganizmów zdolnych do rozkładu konkretnych rodzajów polimerów izoluje się je z różnych środowisk (kompostu, gleby, stawów, rzek) a następnie prowadzi się wobec nich laboratoryjne testy biodegradacji wybranych polimerów. Przeprowadzone badania wykazały najwyższą zdolność do biodegradacji dla PHA i PCL. Stwierdzono natomiast, że enzymami zdolnymi do biodegradacji PLA są jedynie proteazy i esterazy. Dla PLLA stwierdzono degradację wobec proteaz i lipaz takich bakterii jak *Bacillus brevis*, *Brevibacillus sp.*, *Geobacillus sp.*. Niewiele jest natomiast mikroorganizmów zdolnych do degradacji PDLA. Są to *Bacillus stearothermophilus* i *Cryptococcus sp.*. Wyniki badań sugerują zatem, że PLLA jest bardziej podatny na biodegradację niż PDLA. [119,152,158,159,160,161,162]

Wykazano, że szczep *Thermonospora fusca* w czasie 22 dni badań spowodował 99,9% degradację Ecoflexu® [66].

#### **2.4.2. Badania (bio)degradacji w warunkach naturalnych**

Testy (bio)degradacji prowadzono w wodzie morskiej [165,163,164,165] i w wodzie słodkiej [166], w glebie [167,168] oraz w kompoście [163,164,169,170,171].

(Bio)degradację w środowisku wodnym badano głównie w morzach i jeziorach. [151,172,173,174,175,176]. W czasie badań mierzono parametry środowiska [140,141,142,143], stwierdzając, że na przebieg procesu (bio)degradacji wpływ miały ruchy wody, powodujące występowanie degradacji mechanicznej. Dla próbek (R,S)-PHB, PHBV oraz mieszanki (R,S)-PHB/PHBV badano proces (bio)degradacji w środowisku Morza Bałtyckiego. Stwierdzono, że na szybkość tego procesu wpływa zawartość amorficznego (R,S)-PHB. Faza amorficzna w mieszance degraduje jako pierwsza, powodując wzrost krystaliczności próbek, co przyczynia się do większej wytrzymałości na rozciąganie i wzrostu modułu sprężystości. [150]

Badania (bio)degradacji w glebie przeprowadzono dla folii ściółkowej z PBTA z dodatkiem sadzy. W trakcie badań mierzono temperaturę i wilgotność gleby oraz notowano dane meteorologiczne ze stacji pogodowej. Stwierdzono dezintegrację badanego materiału po 8 tygodniach prowadzenia testu. [177] Dla żyłek z Ecoflexu® przeprowadzono natomiast test doniczkowy w glebie standaryzowanej z dodatkiem piasku. Erozję powierzchni próbek zaobserwowano w czwartym miesiącu badań, a po 22 miesiącach stwierdzono znaczny rozpad materiału i obniżenie masy o 50%. Wskazuje to, że degradacja miała charakter przede wszystkim enzymatyczny, z niewielkim udziałem degradacji hydrolitycznej. Ponadto badania fitotoksyczności dla tego materiału wykazały całkowitą nieszkodliwość produktów jego degradacji wobec roślin. [68] Prowadzono również badania degradacji folii o różnych grubościach wytworzonych z PLA (NatureWorks™). Testy prowadzono w warunkach polowych, w klimacie śródziemnomorskim, w glebie ilastej, na głębokości 10-15 cm poniżej jej powierzchni. W trakcie badań rejestrowano warunki pogodowe (temperatura i wilgotność powietrza, całkowite napromieniowanie, promieniowanie UV) i glebowe (temperatura gleby i zawartość wody w glebie). Badane materiały stały się kruche we wczesnym etapie badań, jednak ich dezintegracja nastąpiła dopiero po 11 miesiącach prowadzenia procesu. Stwierdzono, że materiały te potrzebują znacznie więcej czasu

i/lub wyższej temperatury do całkowitej (bio)degradacji niż w warunkach kompostowania przemysłowego. Kompostowanie w zakładach przemysłowych przebiega w wyższej temperaturze, niż ma to miejsce w warunkach środowiska naturalnego, zatem proces (bio)degradacji materiałów kompostowalnych w warunkach polowych potrzeba więcej czasu niż w warunkach kompostowania przemysłowego. [178] Testy kompostowania prowadzono w pryzmach kompostowych [125,179,180] oraz w kompostownikach przydomowych [178,181,182]. W czasie badań określano temperaturę, wilgotność i wartość pH kompostu [144,145,148,149]. Kompostownie polimerów zależy od wielu czynników, takich jak: budowa chemiczna polimeru, jego długość i rozgałęzienia, obecność grup funkcyjnych, masa molowa, hydrofobowość/hydrofilowość, krystaliczność, obecność dodatków i zanieczyszczeń, typ mikroorganizmów i rodzaj wytwarzanych przez nie enzymów oraz warunków środowiska (temperatura, tlen, wilgotność, pH, światło, ciśnienie, obecność związków przyspieszających rozkład np. sole lub metale). [183] Dla butelek, tacek i pojemników z komercyjnego PLA (NatureWorks™) zaobserwowano zachodzenie procesu (bio)degradacji w pryzmie kompostowej już po 15 dniach procesu [179], a dla komercyjnych folii (CONS-PET i BioPlaneta) będących mieszankami o różnej zawartości PLA i PBTA po 21 dniach testów stwierdzono 30% obniżenie masy molowej [124].

## **Cel i zakres pracy**

Przegląd literatury dotyczącej tematu rozprawy wskazuje, że poliestry alifatyczne są perspektywnymi materiałami biodegradowalnymi do zastosowań w rolnictwie, medycynie, farmacji i przemyśle opakowaniowym.

Zastosowanie polimerów biodegradowalnych w produkcji opakowań kosmetyków umożliwia ich utylizację na drodze recyklingu organicznego bez konieczności usuwania pozostałości mas kosmetycznych. Jest to duża zaleta, ponieważ koszty zbiórki biodegradowalnych odpadów opakowaniowych są kilkakrotnie niższe od kosztów recyklingu materiałowego odpadów opakowaniowych z klasycznych tworzyw sztucznych [184,185].

Już od kilku lat na rynku pojawiają się opakowania kosmetyków stałych i sypkich, do produkcji, których zastosowano polimery biodegradowalne. Wśród nich możemy wymienić produkty takie jak szminki, pudry, bronzery czy cienie do powiek firm RPC Cresstato [186], Leoplast [187], Cargo [188].

W przypadku zastosowania tego typu opakowania do przechowywania kosmetyku o płynnej konsystencji mogą zachodzić oddziaływania pomiędzy materiałem opakowaniowym a składnikami masy kosmetycznej.

Dotychczas nie prowadzono kompleksowych badań w obszarze oddziaływań pomiędzy biodegradowalnymi materiałami opakowaniowymi a składnikami mas kosmetycznych o płynnej konsystencji [189]. W literaturze można znaleźć jedynie doniesienie na temat przeprowadzenia prób starzeniowych (promieniowanie UV, temperatura, środowisko wilgotne) dla handlowych butelek z PLA, pustych i wypełnionych roztworem wzorcowym o pH 2. [188] Nie zostały jednak przeprowadzone badania takich opakowań bezpośrednio wobec składników mas kosmetycznych.

Celem niniejszej pracy było zbadanie oddziaływań między masą kosmetyczną i materiałem opakowaniowym oraz określenie ich rodzaju. Badania przeprowadzono dla wybranych poliestrów biodegradowalnych: polilaktydu, mieszanki polilaktydu z poli[(R,S)-3-hydroksymaślanem, poli(adypinianem-1,4-butylenu-*ko*-tereftalanem-1,4-butylenu) oraz mieszanki polilaktydu z poli(adypinianem-1,4-butylenu-*ko*-tereftalanem-1,4-butylenu) w wybranych mediach będących składnikami kosmetyków (woda, etanol, glikol propylenowy, gliceryna i parafina). Określono produkty degradacji badanych materiałów oraz przeprowadzono kompostowanie przemysłowe wyrobu wykonanego z folii PBTA z PLA.

Zakres pracy obejmował następujące zagadnienia:

- wytypowanie składników płynnych mas kosmetycznych do badań ich oddziaływań na materiał opakowaniowy;
- przeprowadzenie badań degradacji abiotycznej i kompatybilności w warunkach laboratoryjnych;
- określenie oddziaływań między wybranymi składnikami mas kosmetycznych a materiałami opakowaniowymi;
- charakterystyka produktów degradacji badanych materiałów w wybranych składnikach mas kosmetycznych;
- przeprowadzenie badań przydatności do recyklingu organicznego wyrobu wykonanego z folii PBTA z PLA o grubości 80  $\mu\text{m}$  w warunkach kompostowania przemysłowego.

Wyniki badań przeprowadzonych w ramach rozprawy zostały opublikowane w 5 publikacjach (w tym 3 z Listy Filadelfijskiej) [8,190,191,192,193] i w 3 rozdziałach w wydawnictwach monograficznych [194,195,196] oraz były prezentowane w formie 6 komunikatów (w tym 3 na konferencjach międzynarodowych).



## Część doświadczalna

## **4.1. Stosowane metody analityczne, techniki instrumentalne i aparatura**

### **4.1.1. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)**

Analizę próbek przy użyciu metody protonowego magnetycznego rezonansu jądrowego ( $^1\text{H}$  NMR) prowadzono za pomocą spektrometru impulsowego Varian Unity Inova VCR 300 (Varian) oraz spektrometru o wysokiej rozdzielczości Bruker-Avance (Bruker) z częstotliwością rezonansową odpowiednio 300 i 600 MHz.

Wszystkie pomiary wykonywano w  $\text{CDCl}_3$ , gdzie jako wzorzec wewnętrzny stosowano tetrametylosilan (TMS).

### **4.1.2. Chromatografia żelowa (GPC)**

Oznaczenia zmian mas molowych prowadzono metodą chromatografii żelowej (GPC) w chloroformie w temperaturze  $35^\circ\text{C}$  przy szybkości przepływu eluentu 1 ml/min. Stosowano chromatograf żelowy Spectra-Physics 8800 oraz odpowiedni układ kolumn z refraktometrem różnicowym Shodex SE 61. Krzywe kalibracji generowano na podstawie standardów polistyrenowych o wąskim rozkładzie mas molowych. Dla materiałów jednoskładnikowych oznaczano liczbowo ( $M_n$ ) i/lub wagowo ( $M_w$ ) średnie masy molowe oraz dyspersyjność ( $M_w/M_n$ ), a zmiany masy molowej wyznaczano na podstawie wzoru:

$$\Delta M = \frac{M_0 - M_t}{M_0} \cdot 100\%$$

gdzie:

$\Delta M$  – zmiany masy molowej [%]

$M_0$  – początkowa masa molowa próbki

$m_t$  – masa molowa próbki po określonym czasie badań

Natomiast dla mieszanek polimerowych zmiany masy molowej określano na podstawie przesunięć krzywych elucji badanych materiałów po określonych czasach inkubacji.

### **4.1.3. Spektrometria mas (ESI-MS)**

Analizę struktury niskocząsteczkowych produktów degradacji wykonano techniką wielostopniowej spektrometrii mas z zastosowaniem jonizacji metodą elektrorozpylania (ESI-MS<sup>n</sup>) przy użyciu pułapkowego spektrometru masowego Finnigan LCQ. Analiza jakościowa została wykonana w układzie woda/metanol (50/50) lub chloroform/metanol (90/10) przy stałym dozowaniu próbki za pomocą pompy strzykawkowej z szybkością przepływu 3 ml/min. Temperatura kapilary wynosiła 200°C, a napięcie w źródle jonów miało wartość 4,25-4,5 kV. Analizy przeprowadzono w trybie jonów dodatnich i ujemnych.

### **4.1.4. Obrazowanie powierzchni próbek**

Makroskopowe zmiany powierzchni badanych materiałów zobrazowano za pomocą aparatu cyfrowego Olympus E-410, natomiast zmiany mikroskopowe zobrazowano za pomocą mikroskopu optycznego i mikroskopu sił atomowych.

#### **4.1.4.1. Mikroskopia optyczna**

Analizy wykonano za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego Zeiss (Opton-Axioplan) wyposażonego w aparat cyfrowy Nikon Coolpix 4500 kolor. Zdjęcia wykonano przy powiększeniu 100x.

#### **4.1.4.2. Mikroskopia sił atomowych (AFM)**

Analizy wykonano za pomocą mikroskopu MultiMode AFM (Atomic Force Microscope) z kontrolerem Nanoscope III, Veeco (USA), ze skanerem piezoelektrycznym o maksymalnym obszarze skanowania 10x10 μm<sup>2</sup>. Zdjęcia próbek wykonano w trybie przerywanego kontaktu (tapping mode).

### **4.1.5. Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)**

Pomiarów właściwości termicznych dokonano przy użyciu aparatu TA DSC 2010, stosując szybkość grzania 10°C/min w pierwszym i drugim przebiegu oraz 5°C/min w trzecim przebiegu, w atmosferze azotu (przepływ = 50 mL/min). Badania prowadzono w zakresie temperatur od -50 do 200°C.

#### 4.1.6. Inne techniki pomiarowe

Pomiarów pH roztworów podegradacyjnych dokonano za pomocą pH-metru Mettler Toledo SevenMulti S-40 (dokładność  $\pm 0,02$  jednostki) wyposażonego w szklaną elektrodę InLab Science Pro wypełnioną elektrolitem (3 mol/L KCl). Elektrodę skalibrowano przy użyciu buforów (Mettler Toledo) o wartościach pH  $4,01 \pm 0,02$ ;  $7,00 \pm 0,02$ ;  $9,21 \pm 0,02$ . Temperatura pomiaru była utrzymywana na poziomie  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ . Wynik uzyskiwano jako średnią arytmetyczną z trzech kolejnych pomiarów.

Pomiaru masy badanych próbek dokonano przy użyciu elektronicznej wagi analitycznej RADWAG XA 110 (dokładność odczytu  $1 \times 10^{-5}$  g). Zmiany masy obliczono za pomocą równania:

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \cdot 100\%$$

gdzie:

$\Delta m$  – ubytek masy [%]

$m_0$  – masa początkowa próbki [g]

$m_t$  – masa próbki po określonym czasie badań [g]

### 4.2. Stosowane materiały i odczynniki

#### 4.2.1. Badany materiał polimerowy

**PLA** – produkt o nazwie handlowej Nature Works<sup>®</sup> PLA, do badań stosowany w formie folii. Folia PLA, o grubości 40  $\mu\text{m}$ , zawiera jako modyfikator 1% węglowodoru nasyconego. Folia PLA, o grubości 300  $\mu\text{m}$ , została wykonana przez Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników (IMPiB) w Toruniu, w ramach współpracy w projekcie MARGEN. Zaprojektowana linia technologiczna do wytwarzania folii płaskich z PLA metodą kalandrowania składa się z następujących zespołów:

- wyciączarki jednoślismakowej,
- filtru uplastycznionego tworzywa,
- pompy zębatej do podawania tworzywa,
- głowicy szczelinowej,
- zespołu walców kalandrujących,

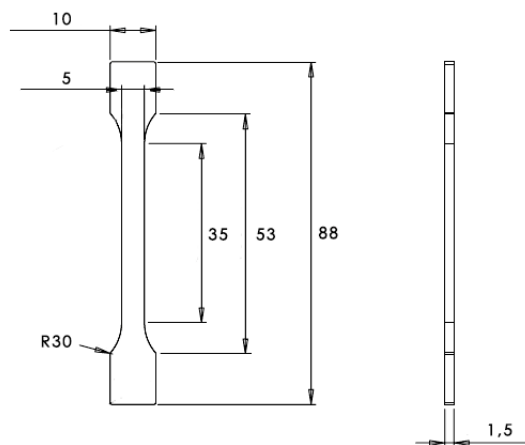
- zespołu walców chłodzących,
- zespołu rolek prowadząco-kierunkowych,
- zespołu pomiaru grubości folii,
- zespołu odciągającego,
- zespołu nawijającego,
- zespołu odcinającego i nawijającego obrzeża,
- wyposażenia elektrycznego.

Granulat PLA użyty do wytłaczania był suszony do maksymalnej zawartości wilgoci wynoszącej 0,02% mas. PLA [190,195,197]. W badaniach degradacji używano pasków o rozmiarach 1x6 cm.

**(R,S)-PHB** – wysokocząsteczkowy ataktyczny poli[(R,S)-3-hydroksymaślan] ( $M_w = 100\ 000$ ,  $M_w/M_n = 1,4$ ) otrzymany metodą opracowaną w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze. (R,S)-PHB zsyntezowano na drodze polimeryzacji  $\beta$ -butyrolaktonu w masie, inicjowanej octanem tetrabutylamoniowym [230]. Materiał został użyty jako modyfikator PLA.

**PLA z (R,S)-PHB** – mieszanki PLA i (R,S)-PHB o zawartości (R,S)-PHB 3 %mol i 15 %mol (na podstawie  $^1\text{H NMR}$ ). Materiał w postaci folii o średniej grubości 300  $\mu\text{m}$  został wykonany przez IMPiB w Toruniu, w ramach współpracy w projekcie MARGEN przy użyciu linii technologicznej do wytwarzania folii płaskich z PLA metodą kalandrowania. [198] W badaniach degradacji używano pasków o rozmiarach 1,5x3,5 cm.

**PBTA** – produkt o nazwie handlowej Ecoflex<sup>®</sup> F Blend C1200 zawierający, na podstawie analizy  $^1\text{H NMR}$ , 48 %mol tereftalanu 1,4-butanodiolu i 52 %mol adypinianu 1,4-butanodiolu [78]. Materiał w formie znormalizowanych kształtek został wykonany w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze przy użyciu wtryskarki MiniJet II połączonej z wytłaczarką dwuślimakową MIniLab II (oba urządzenia firmy HAAKE). Geometrię i wymiary kształtek przedstawia Rysunek 13. W badaniach degradacji na jedną próbę używano połowę kształtki.



**Rysunek 13. Znormalizowana kształtka zwymiarowana (w mm) według normy ISO 527-2**

**PBTA z PLA** produkt o nazwie handlowej Ecovio® F Mulch C2311 o zawartości PLA 12 % mol (na podstawie  $^1\text{H}$  NMR), do badań stosowany w formie folii o grubości 80  $\mu\text{m}$  i znormalizowanych kształtek. Folia została wykonana przez firmę BIOERG z Dąbrowy Górniczej na linii do produkcji folii metodą wytłaczania z rozdmuchem firmy LUIGI BANDERA SPA (Rysunki 14 i 15) posiadającej grawimetryczny system podawania surowca, z odpowiednio długim i stabilnym temperaturowo układem plastyfikującym oraz automatycznym systemem sterowania prędkością podawania surowca do układu.



**Rysunek 14. Linia do produkcji folii**









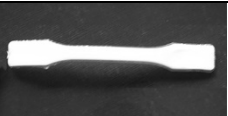


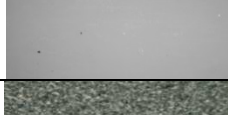




**Rysunek 15. Proces produkcji folii**

Kształtki zostały wykonane w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze. Geometrię i wymiary kształtek przedstawia Rysunek 13. W badaniach degradacji na jedną próbę używano paski folii o rozmiarach 1x6 cm oraz połowę kształtki.

Zestawienie wszystkich materiałów stosowanych w badaniach przedstawia Tabela 2.

Tabela 2. Zestawienie materiałów polimerowych stosowanych w badaniach

Skład badanego materiału	Oznaczenie próbki	Forma próbki (grubość)	Zdjęcie makroskopowe	Zdjęcie mikroskopowe (pow. 100x)
PLA	40PLA	Folia (40 $\mu\text{m}$ )		
	300PLA	Folia (300 $\mu\text{m}$ )		
PLA z (R,S)-PHB o zawartości (R,S)-PHB 3 % mol	3PHB	Folia (300 $\mu\text{m}$ )		
PLA z (R,S)-PHB o zawartości (R,S)-PHB 15 % mol	15PHB	Folia (300 $\mu\text{m}$ )		
PBTA (Ecoflex® F Blend C1200)	EF	Kształtka (1,5 mm)		
PBTA z PLA (Ecovio® F Mulch C2311) o zawartości PLA 12 % mol	EV	Kształtka (1,5 mm)		
	EV/F	Wyrób wykonany z folii (80 $\mu\text{m}$ )		

#### 4.2.2. Media degradacyjne

**Woda demineralizowana** o pH 7 (20°C). Woda oczyszczona w urządzeniu HLP 30 spełniająca wymogi normy PN-EN ISO 3696:1999 dla wód drugiego stopnia czystości, o zawartości jonów:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{PO}_4^{3-}$  < 0.5 ppb oraz metali: Fe, Zn, Cu, Cr, Mn < 0.1 ppb.

**Alkohol etylowy** (etanol) 99,8%, zawartość wody 0,035% (oznaczona metodą Karla Fischera według PN-ISO 760:2001), pH 7,0 (20°C), temperatura topnienia:



-117°C, temperatura wrzenia: 78°C, rozpuszczalny w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych, produkt firmy POCH, stosowany bez dodatkowego oczyszczania.

**Glikol propylenowy** (1,2-propanodiol; 1,2-dihydroksypropan) 99,5%, zawartość wody 0,05% (oznaczona metodą Karla Fischera według PN-ISO 760:2001), pH 6-8 (20°C), temperatura topnienia: -59°C, temperatura wrzenia: 189°C, rozpuszczalny w wodzie, produkt firmy POCH, stosowany bez dodatkowego oczyszczania.

**Gliceryna bezwodna** (glicerol) 99,5%, zawartość wody 0,11% (oznaczona metodą Karla Fischera według PN-ISO 760:2001), pH około 5 (20°C), temperatura topnienia: 18°C, temperatura wrzenia: 290°C, rozpuszczalna w wodzie, produkt firmy POCH, stosowana bez dodatkowego oczyszczania.

**Parafina ciekła** (*Paraffinum liquidum*, olej parafinowy) 99,98%, zawartość wody 0,016% (oznaczona metodą Karla Fischera według PN-ISO 760:2001), pH 5-7 (20°C), temperatura wrzenia >300°C, nie rozpuszcza się w wodzie i etanolu, miesza się z eterem, chloroformem i tłustymi olejami (oprócz oleju rycynowego), produkt Laboratorium Farmaceutycznego „COEL”, stosowana bez dodatkowego oczyszczania.

**Roztwór buforowy pH 4,00±0,05** (20°C), produkt firmy POCH, stosowany bez dodatkowego oczyszczania.

**Roztwór buforowy pH 10,00±0,05** (20°C), produkt firmy POCH, stosowany bez dodatkowego oczyszczania.

**Jonowy środek powierzchniowo czynny (masa kosmetyczna)**, pH 7,95, skład: woda, laurylosiarczan sodu, dietanoloamid kwasów oleju kokosowego, chlorek sodu, gliceryna, lanolina oksyetylenowana, aloes barbadoski, 5-chloro-2-metylo-3(2H)-izotiazolon (metylochloizotiazolinon).

### **4.3. Warunki prowadzenia badań**

#### **4.3.1. Test degradacji abiotycznej w warunkach laboratoryjnych badanych materiałów polimerowych**

Badania degradacji przeprowadzono dla pasków oraz kształtek. Przed degradacją próbki suszono pod próżnią w temperaturze 25°C do stałej masy. Badania degradacji abiotycznej prowadzono w komorze cieplnej (Rysunek 16) w temperaturach 37°C ( $\pm 0,5^\circ\text{C}$ ) i 70°C ( $\pm 0,5^\circ\text{C}$ ) dla folii PLA o grubości 40  $\mu\text{m}$  oraz w temperaturze 70°C ( $\pm 0,5^\circ\text{C}$ ) dla pozostałych materiałów. Temperaturę 37°C wybrano zgodnie z zaleceniami dla testów stabilności dla produktów kosmetycznych [199], test w temperaturze 70°C prowadzono zgodnie z normą ISO [122]. Badania prowadzono bez dostępu światła, w fiolkach z zakrętkami z septą (hermetyczna przegroda PTFE/silikon). W badaniach na jedną próbę używano 25 cm<sup>3</sup> medium degradacyjnego. Próbki były pobierane w określonych odstępach czasu.



**Rysunek 16. Komora badań cieplnych z próbkami folii z 40PLA**

Po inkubacji próbki były przemywane wodą destylowaną i suszone na powietrzu a następnie pod obniżonym ciśnieniem (250 hPa) w temperaturze 25°C do stałej masy. Próbki inkubowane w lepkich roztworach (glikol, gliceryna, parafina) dodatkowo odsączano na bibule filtracyjnej, a następnie suszono pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 25°C. Wsuszone próbki ważono na wadze analitycznej i określano zmiany masy próbek.

W czasie degradacji obrazowano makro- i mikroskopowe zmiany powierzchni badanych próbek przy użyciu mikroskopu optycznego i mikroskopu AFM, określono zmiany składów molowych mieszanek polimerowych oraz zmiany masy molowej przy

użyciu odpowiednio  $^1\text{H}$  NMR i GPC jak i badano strukturę produktów degradacji przy zastosowaniu ESI-MS. Analizę termiczną wybranych materiałów przeprowadzono techniką DSC.

#### 4.3.2. Kompostowanie przemysłowe folii PBTA z PLA

Kompostowanie folii PBTA z PLA (nazwa handlowa Ecovio<sup>®</sup> F Mulch C2311), oznaczonej jako EV/F prowadzono na terenie Regionalnej Instalacji Przetwarzania Odpadów Komunalnych w Zabrze w systemie Biodegma, który składa się z modułów wykonanych z żelbetonowych zadaszonych tuneli. Jest to nowe rozwiązanie w obszarze kompostowania przemysłowego na terenie miasta Zabrze. Uprzednie porównawcze badania prowadzone zarówno w systemie otwartym (pryzma kompostowa) jak i zamkniętym (kontener KNEER) dla PLA i jego mieszanek PLA z (R,S)-PHB w formie folii o grubości 300  $\mu\text{m}$ , kształtek oraz termoformowanych opakowań do żywności wskazują, że w obu systemach zachodzą zmiany zarówno powierzchni badanych próbek jak i zmiany masy molowej oraz składu mieszanki, wynikające z zachodzenia procesu (bio)degradacji tych materiałów [30,124,195].

W systemie Biodegma kompostowanie przebiega w układzie zamkniętym z napowietrzaniem (Rysunek 17A). W systemie przetwarzane są odpady komunalne, odpady stałe, szlam ściekowy i odpady organiczne. [200,201] Badane próbki umieszczano w koszach ze stali nierdzewnej o wymiarach 69x27x22 cm (Rysunek 17B) i zakopywano na głębokości 0,5 metra w jednym z modułów systemu (Rysunek 17C). Próbki EV/F miały formę pasków 4x3,5 cm zawieszanych na stelażu w klatce oraz kawałków 6x5 cm umieszczanych na dnie klatki. Badano folie czyste oraz folie zawierające pozostałości masy kosmetycznej. Eksperyment prowadzono przez 21 dni.



Rysunek 17. Zadaszone tunele systemu Biodegma (A), kosze ze stali nierdzewnej z przygotowanymi próbkami przed degradacją (B) oraz stanowisko badawcze (C)

### **4.3.3. Test kompatybilności folii PBTA z PLA**

Kompatybilność masy kosmetycznej z materiałem opakowaniowym badano dla masy kosmetycznej (jonowy środek powierzchniowo czynny) i folii PBTA z PLA (EV/F) w postaci pasków o wymiarach 1x6 cm. W badaniach używano 25 cm<sup>3</sup> masy kosmetycznej, a temperatura testu wynosiła 20°C [202] (jako próba kontrolna) oraz w 35°C i 45°C, według wytycznych przeprowadzania testów kompatybilności [203]. Test prowadzono bez dostępu światła. Próbkę były pobierane po 2, 4, 6, 8, 10 i 12 tygodniach inkubacji. Po inkubacji próbki były przemywane wodą destylowaną i suszone na powietrzu a następnie pod obniżonym ciśnieniem (250 hPa) w temperaturze 25°C do stałej masy. Kryteria oceny obejmowały zmiany masy kosmetycznej oraz materiału polimerowego.

Badanie kompatybilności prowadzono pod kątem:

- masy kosmetycznej (test zapachu, kontrola wyglądu masy – kolor, konsystencja),
- opakowania (test zapachu, kontrola wyglądu – kolor, zmiany, uszkodzenia i deformacje tworzywa).

## **Omówienie wyników badań**

## **5.1. *Badania oddziaływań wybranych mas kosmetycznych na folie PLA***

Badania degradacji hydrolitycznej folii PLLA, modyfikowanej cyklicznymi i liniowymi pochodnymi kwasu mlekowego oraz folii PLLA i PLLA z PDLA prowadzone były uprzednio przez Albertson i współpracowników [123,124]. Natomiast brak jest doniesień literaturowych dotyczących badań oddziaływań pomiędzy masą kosmetyczną a PLA [189]. Przedmiotem pracy były zatem kompleksowe badania zachowania się materiałów polimerowych zawierających poliestry alifatyczne bezpośrednio wobec wybranych składników mas kosmetycznych. Wykonano badania degradacji abiotycznej folii PLA o dwóch grubościach: 40  $\mu\text{m}$  i 300  $\mu\text{m}$ , oznaczonych odpowiednio jako: 40PLA i 300PLA, w czasie 52 tygodni, w mediach takich jak: alkohol etylowy, glikol propylenowy, gliceryna, parafina. W trakcie inkubacji dla badanych materiałów określono makro- i mikroskopowe zmiany powierzchni, zmiany masy i masy molowej oraz wyznaczono strukturę produktów degradacji. W pracy przeprowadzono również badania porównawcze degradacji folii PLA w wodzie jako test referencyjny pozwalający na wyznaczenie struktury powstających w tym procesie niskocząsteczkowych, rozpuszczalnych w wodzie produktów degradacji.

### **5.1.1. Przebieg procesu degradacji abiotycznej folii PLA w mediach będących wybranymi składnikami mas kosmetycznych**

Badania degradacji abiotycznej folii 40PLA prowadzono w temperaturze 37°C i 70°C, co pozwoliło określić wpływ temperatury na przebieg tego procesu w mediach będących wybranymi składnikami mas kosmetycznych. Inkubację w temperaturze 37°C prowadzono zgodnie z wytycznymi odnośnie testu stabilności [199], natomiast test w temperaturze 70°C prowadzono zgodnie z normą ISO [122].

#### **5.1.1.1. Zmiany makroskopowe**

Stanowiąca przedmiot badań folia 40PLA była przezroczysta, bezbarwna i błyszcząca (Rysunek 18).



Rysunek 18. Zdjęcie makroskopowe folii 40PLA

W czasie prowadzenia inkubacji obserwowano zmniejszanie się przezroczystości badanych próbek, przy czym w temperaturze 37°C zjawisko to zaobserwowano później, niż dla degradacji w temperaturze 70°C.

Zmiany makroskopowe dla próbek 40PLA po określonych czasach inkubacji w temperaturze 37°C we wszystkich badanych mediach przedstawia Tabela 3.

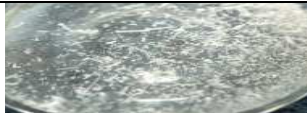


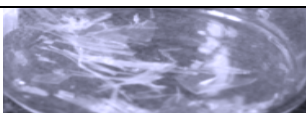

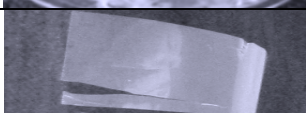

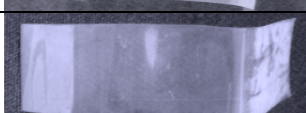

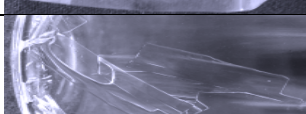
Tabela 3. Zmiany makroskopowe dla próbek 40PLA po określonych czasach inkubacji w temperaturze 37°C

Medium degradacyjne	Czas inkubacji [tyg.]	
	20	52
woda		
bufor pH 4,00		
bufor pH 10,00		
etanol		
glikol		
gliceryna		
parafina		

Dezintegrację próbek zaobserwowano przede wszystkim podczas inkubacji w obu badanych buforach. Ponadto na powierzchni próbek 40PLA inkubowanych w buforze zasadowym (pH 10) po 52 tygodniach procesu zaobserwowano dodatkowe zmiany w postaci punktowych wżerów. Natomiast mętnienie i zmiana koloru na mleczny są widoczne dla próbek inkubowanych w wodzie, buforach oraz w etanolu i glikolu. Występowanie zjawiska mętnienia próbek PLA w trakcie degradacji hydrolitycznej stwierdzono już w badaniach Andersson i współpracowników. Dla testów prowadzonych w 37°C zaobserwowano zmętnienie próbek już po 24 godzinach inkubacji. Stwierdzono, że jest to efekt reorganizacji molekularnej w czasie degradacji w wyniku przyspieszonego tworzenia się sferolitów. [124]

Zmiany makroskopowe dla próbek 40PLA po określonych czasach inkubacji w temperaturze 70°C we wszystkich badanych mediach przedstawia Tabela 4.

**Tabela 4. Zmiany makroskopowe dla próbek 40PLA po określonych czasach inkubacji w temperaturze 70°C**

Medium degradacyjne	Czas inkubacji [tyg.]	
	20	52
woda	<sup>1</sup>	<sup>1</sup>
bufor pH 4,00		<sup>2</sup>
bufor pH 10,00		<sup>3</sup>
etanol		
glikol		
gliceryna		
parafina		

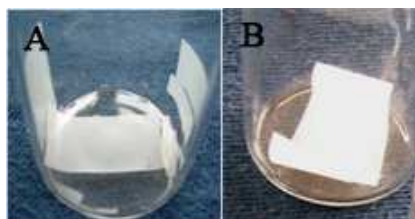
<sup>1</sup> zanik próbki nastąpił w 15 tygodniu inkubacji

<sup>2</sup> zanik próbki nastąpił w 32 tygodniu inkubacji

<sup>3</sup> zanik próbki nastąpił w 23 tygodniu inkubacji



W trakcie testu prowadzonego w temperaturze 70°C zaobserwowano znacznie szybszą utratę przejrzystości i matowienie oraz kruszenie się badanych próbek. Zmiany powierzchni próbek degradowanych w wodzie i etanolu zaobserwowano już w pierwszym tygodniu badań (Rysunek 19).



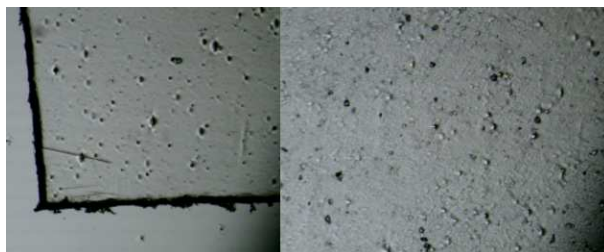
**Rysunek 19. Zmiany makroskopowe folii 40PLA po 1 tygodniu inkubacji w wodzie (A) i etanolu (B) w temperaturze 70°C**

Próbki zmatowiały, straciły elastyczność i pokruszyły się. W trakcie testu zanik badanych próbek zaobserwowano dla wody, buforu o pH 4 i buforu o pH 10, odpowiednio po 15, 32 i 23 tygodniach inkubacji. Natomiast dla próbek inkubowanych w parafinie oraz w glikolu zaobserwowano jedynie ich dezintegrację, odpowiednio w 20 i 36 tygodniu inkubacji. Natomiast próbka inkubowana w glicerynie nie uległa zmianom w trakcie 52 tygodni prowadzenia testów.

Powodem zmian obserwowanych w wodzie i w buforach, jak już sugerowano wcześniej, może być reorganizacja molekularna [124]. Inną przyczyną może być wzrost nieregularności struktury, wynikający z formowania się dodatkowych sferolitów w fazie amorficznej, jak podawał wcześniej w swojej pracy Cam [204].

#### **5.1.1.2. Zmiany mikroskopowe**


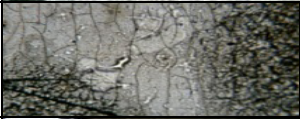









Powierzchnię próbki folii 40PLA, obserwowaną pod mikroskopem optycznym (pow. 100x), przedstawia Rysunek 20.



**Rysunek 20. Zdjęcie mikroskopowe (pow. 100x) folii 40PLA**

Po 52 tygodniach degradacji w temperaturze 37°C zmiany powierzchni zaobserwowano przede wszystkim dla próbek inkubowanych w wodzie i buforach. W trakcie procesu w temperaturze 70°C na powierzchni próbek inkubowanych w glikolu, glicerynie i parafinie zaobserwowano liczne rysy i pęknięcia oraz naruszenie ciągłości brzegów próbek, co nie było obserwowane w czasie ich degradacji w temperaturze 37°C (Tabela 5).

**Tabela 5. Zmiany mikroskopowe (pow. 100x) dla próbek 40PLA po 52 tygodniach inkubacji w temperaturze 37°C i 70°C**

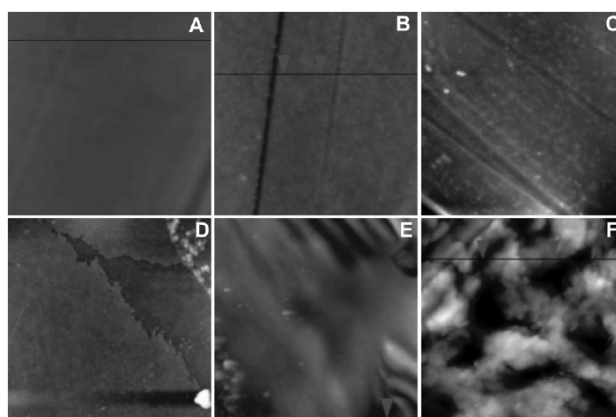
Medium degradacyjne	Temperatura badań	
	37°C	70°C
woda		_1
bufor pH 4,00		_2
bufor pH 10,00		_3
etanol		
glikol		
gliceryna		
parafina		

<sup>1</sup> zanik próbki nastąpił w 15 tygodniu inkubacji

<sup>2</sup> zanik próbki nastąpił w 32 tygodniu inkubacji

<sup>3</sup> zanik próbki nastąpił w 23 tygodniu inkubacji

Na Rysunku 21 przedstawiono zdjęcia mikroskopowe powierzchni folii 40PLA przed i po degradacji w wybranych mediach w temperaturze 37°C. Obrazowanie wykonano za pomocą mikroskopu AFM.

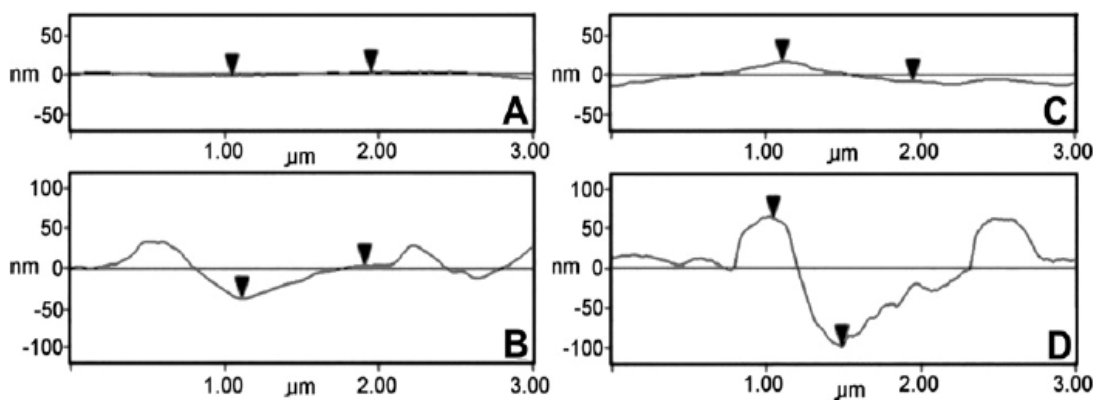


**Rysunek 21. Obrazy AFM (3x3  $\mu\text{m}$ ) powierzchni 40PLA przed inkubacją (A) oraz po 52 tygodniach inkubacji w temperaturze 37°C w parafinie (B), glicerynie (C), glikolu (D), buforze o pH 4,00 (E) oraz etanolu (F) [190]**

Na powierzchni folii 40PLA już przed degradacją stwierdzono występowanie porów o średniej głębokości 12 nm. Są to pory bardzo małe. W literaturze spotkać można informacje na temat folii PLA o wymiarach porów dochodzących do 10000 nm [205], a także o możliwości sterowania wielkością uzyskanych porów [206], w zależności od potencjalnych zastosowań materiału.

W czasie degradacji w obu temperaturach i we wszystkich badanych mediach degradacyjnych zaobserwowano pojawianie się szorstkości próbek, w wyniku pogłębiania się porów lub pojawiania się ich w większej ilości. Po zakończeniu testów inkubacji dla próbek degradowanych w wodzie, buforach o pH 4 i pH 10 oraz etanolu zaobserwowano pojawienie się porów o głębokości odpowiednio 1400 nm, 150 nm, 845 nm i 118 nm. Dla parafiny, gliceryny i glikolu zaobserwowano zwiększenie się ilości porów na powierzchni, jednak ich głębokość była porównywalna z głębokością porów na powierzchni folii wyjściowej.

Po 2 tygodniach degradacji w temperaturze 70°C pory o największej głębokości zaobserwowano dla próbki degradowanej w wodzie (470 nm). Dla próbek inkubowanych w buforach o pH 4 i pH 10 zaobserwowano występowanie porów o głębokościach odpowiednio 140 nm i 400 nm. Dla próbek degradowanych w parafinie, glicerynie i glikolu zmiany powierzchni próbek zachodzą znacznie wolniej, jednak pojawiają się już od początku inkubacji (Rysunek 22).



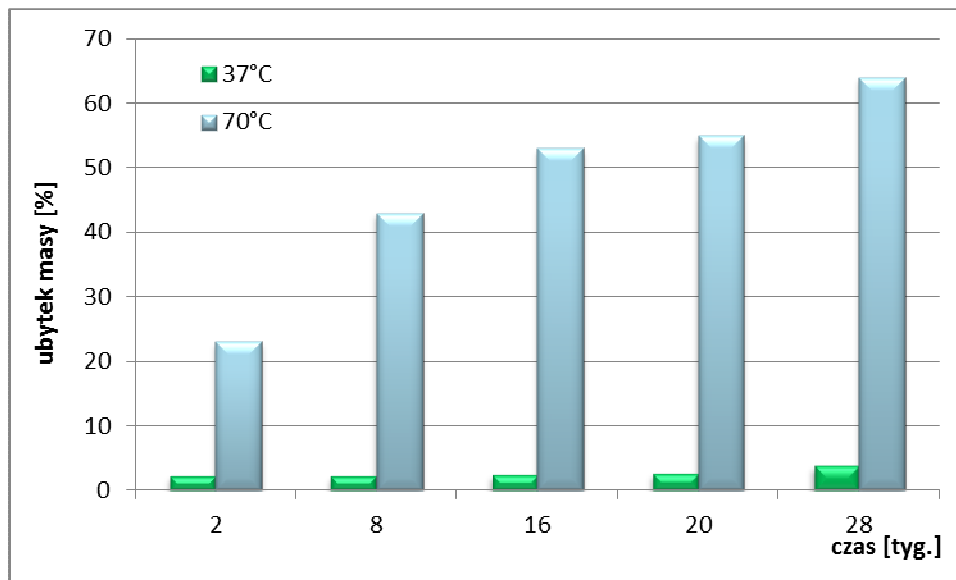
**Rysunek 22. Profile liniowe (z AFM) folii 40PLA przed inkubacją (A) oraz po 2 tygodniach inkubacji w parafinie (B), glicerynie (C) i glikolu (D) w temperaturze 70°C [204]**

Warto zauważyć, że dla gliceryny, mimo nie obserwowania zmian makroskopowych po 52 tygodniach inkubacji w temperaturze 70°C (Tabela 4), zaobserwowano jednak występowanie porów głębokości 330 nm.

Obserwowane zmiany są związane z absorpcją wody w czasie degradacji i szybkością migracji niskocząsteczkowych produktów degradacji folii 40PLA do mediów. W przypadku degradacji 40PLA w niższej temperaturze (37°C) powstawanie pustych struktur, takich jak pory i wgłębienia obserwuje się później, niż w temperaturze 70°C. Można, zatem wnioskować, że temperatura inkubacji w znaczący sposób wpływa na proces erozji powierzchni PLA w składnikach mas kosmetycznych. Absorpcja wody powoduje powstawanie szczelin na powierzchni materiału, w których dochodzi do lokalnego gromadzenia się kwasowych produktów degradacji, co prowadzi do szybszej degradacji polimeru wewnątrz matrycy polimerowej, a następnie do erozji materiału. Ponadto absorpcja wody była szybsza przy wyższych wartościach pH ze względu na stopień dysocjacji polimeru zakończonego grupą pochodzącą od kwasu karboksylowego, stąd zwiększenie głębokości porów wraz ze wzrostem pH medium degradacyjnego. Jak zauważyła Fredenberg i współpracownicy przy niskim pH szybciej dochodzi do zamknięcia porów, co prowadzi do wystąpienia efektu autokatalizy, a przy wyższym pH następuje wymywanie niskocząsteczkowych produktów degradacji do środowiska reakcji [207].

### 5.1.1.3. Zmiany masy

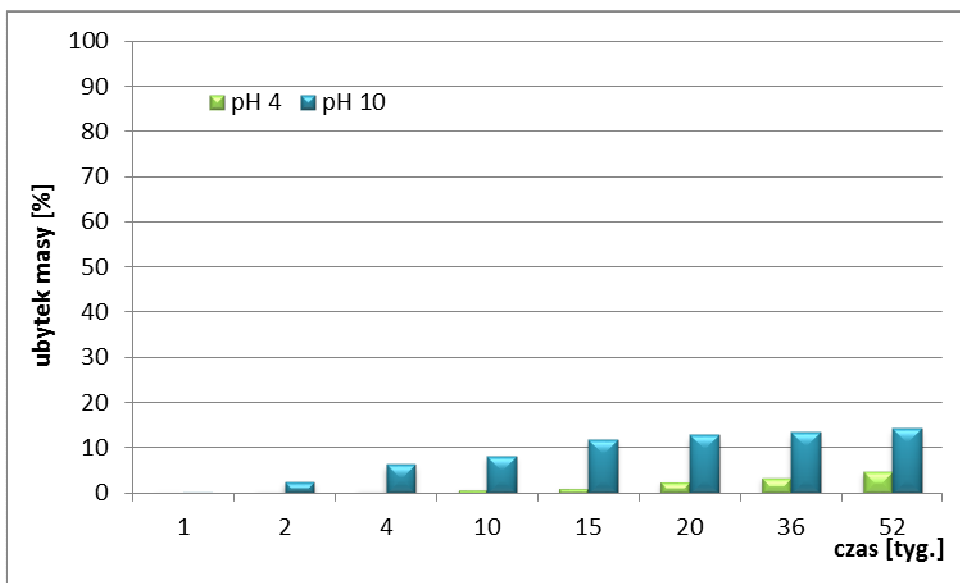
Przykładowe porównanie procentowego ubytku masy w czasie degradacji w obu temperaturach dla wybranego medium (alkohol etylowy) przedstawia Rysunek 23.



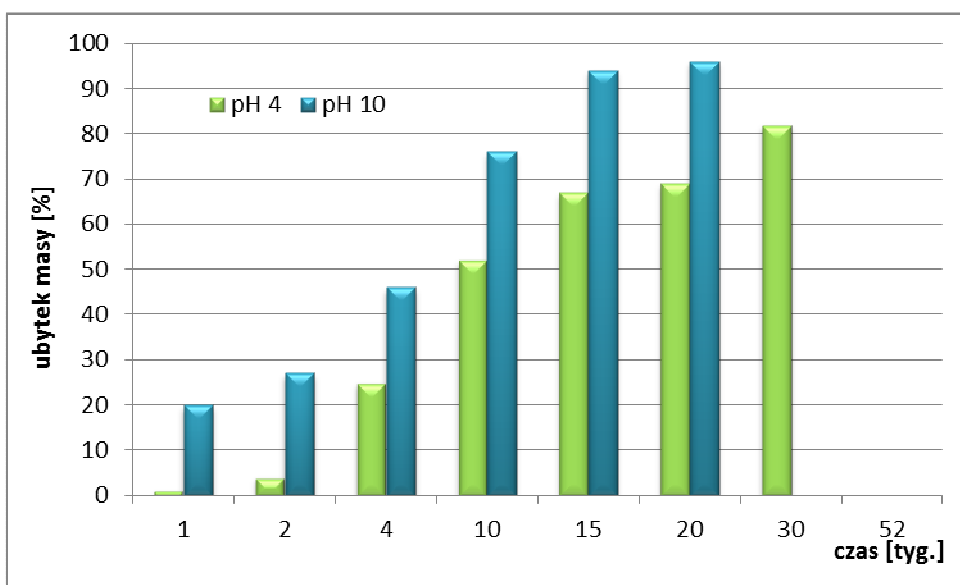
Rysunek 23. Zmiany masy 40PLA w czasie inkubacji w etanolu w temperaturze 37°C i 70°C

Choć ubytek masy badanych próbek następował w sposób ciągły od początku inkubacji, zarówno dla degradacji w temperaturze 37°C jak i w temperaturze 70°C, to w temperaturze 37°C zachodził on znacznie wolniej. Przykładowo dla degradacji w etanolu po 20 tygodniach inkubacji w temperaturze 37°C zaobserwowano jedynie 2% ubytek masy badanej próbki, podczas gdy dla próbki degradowanej w temperaturze 70°C odnotowano aż 55% ubytek masy. Obserwowane zmiany masy korelują z opisywaną wcześniej migracją niskocząsteczkowych produktów degradacji.

Ponadto ubytek masy zależał nie tylko od temperatury inkubacji, ale także od pH mediów degradacyjnych. Przykładowe porównanie procentowego ubytku masy w czasie inkubacji w obu temperaturach dla wybranych mediów (bufory o pH 4 i pH 10) przedstawiają Rysunki 24 i 25.



Rysunek 24. Zmiany masy 40PLA w czasie inkubacji w buforach o pH 4 i pH 10 w temperaturze 37°C



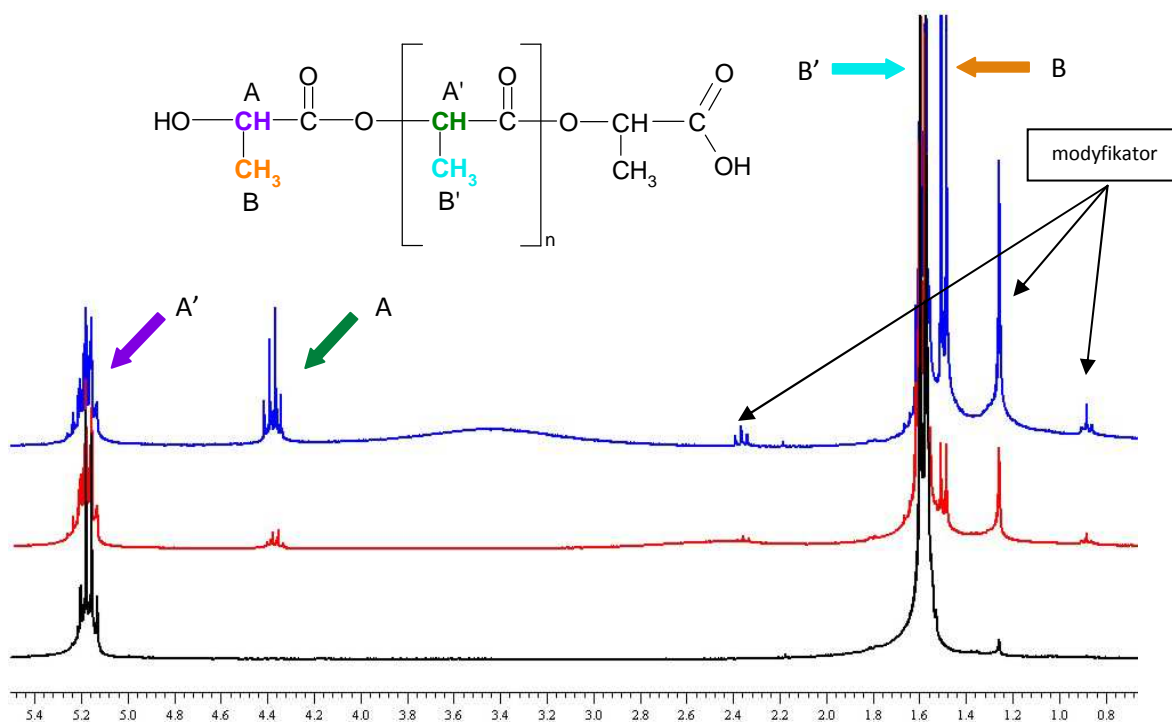
Rysunek 25. Zmiany masy 40PLA w czasie inkubacji w buforach o pH 4 i pH 10 w temperaturze 70°C

Dla próbki degradowanej w buforze o pH 4 po 52 tygodniach inkubacji w temperaturze 37°C zaobserwowano około 5% ubytek masy badanej próbki, natomiast dla próbki inkubowanej przez taki sam okres czasu w buforze o pH 10 stwierdzono 14% ubytek masy badanej próbki. Znacznie większy ubytek masy może wynikać z szybszego wmywania się produktów degradacji w środowisku zasadowym, co koreluje z danymi literaturowymi [204]. Natomiast w trakcie degradacji w temperaturze

70°C obecność kwasu mlekowego, powstającego w procesie degradacji PLA, indukuje reakcję hydrolizy autokatalitycznej, która zachodzi szybciej w wyższej temperaturze, co było także obserwowane w trakcie degradacji tych próbek w wodzie [128,208].

Największym problemem w czasie monitorowania zmian masy było oczyszczenie próbek z lepkich mediów degradacyjnych (glikol, gliceryna, parafina). Pozostałości mediów znajdujące się na powierzchni próbek mogły nieznacznie wpływać na wyniki pomiarów. Z tego względu nie było możliwości wiarygodnego monitorowania zmian masy w czasie degradacji w glikolu, glicerynie i parafinie.

W przypadku próbek, dla których zaobserwowano całkowity zanik, stwierdzono występowanie pozostałości w ilości 1%. Pozostałość w próbkach PLA po różnych czasach degradacji została zidentyfikowana, za pomocą techniki  $^1\text{H}$  NMR, jako nietlotny węglowodór nasycony (Rysunek 26), będący prawdopodobnie modyfikatorem dodawanym do komercyjnych materiałów polilaktydowych w celu poprawy ich właściwości mechanicznych (np. zwiększenia wydłużenia przy zerwaniu) [209] lub jako smar wewnętrzny w celu polepszenia właściwości przetwórczych materiału [210].



Rysunek 26. Widmo  $^1\text{H}$  NMR folii 40PLA przed i po inkubacji w wodzie w temperaturze 70°C

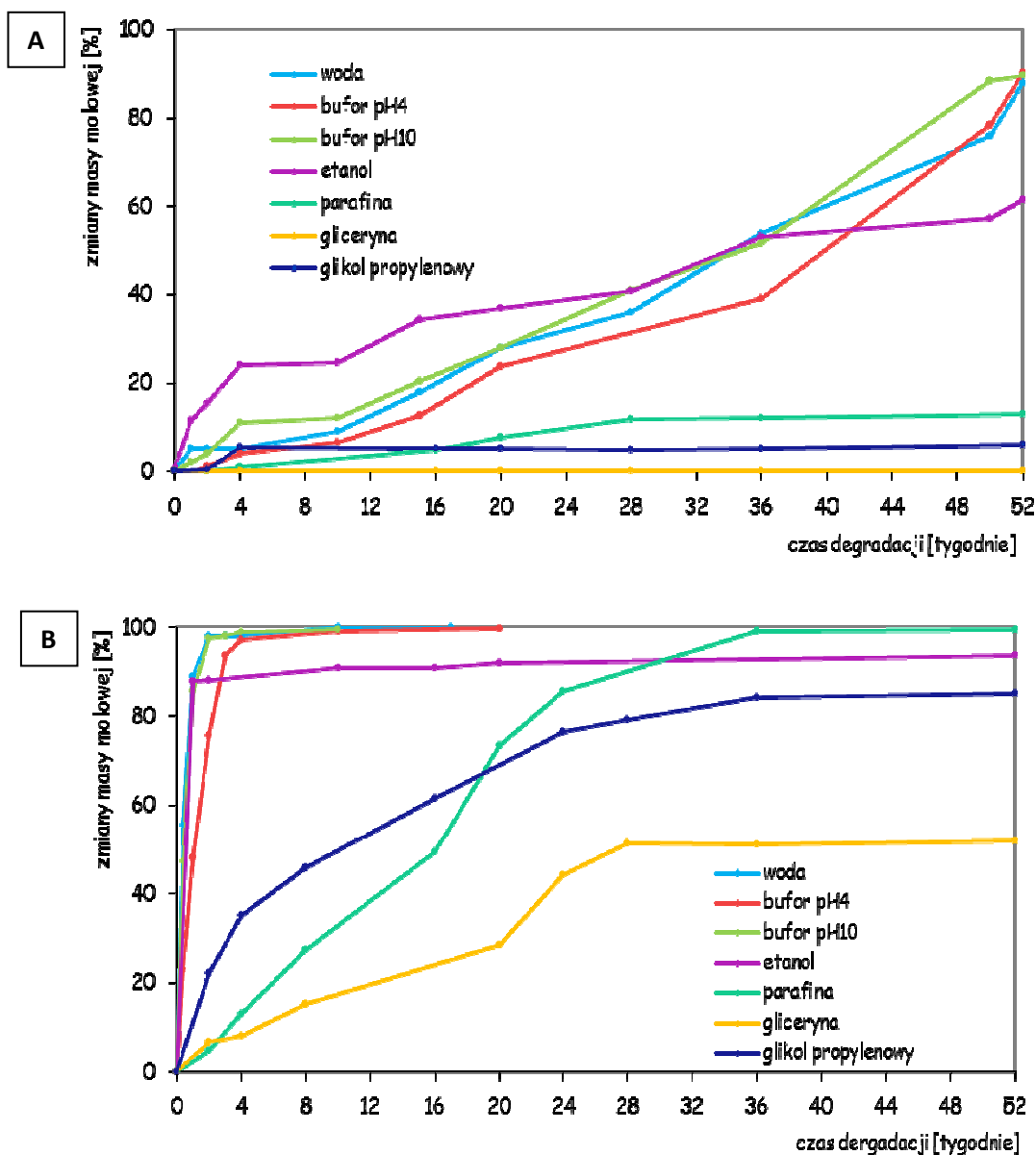
linia czarna – próbka przed inkubacją

linia czerwona – 7 tygodni inkubacji

linia niebieska – 9 tygodni inkubacji

#### 5.1.1.4. Zmiany masy molowej

Rysunek 27 przedstawia zmiany masy molowej dla folii 40PLA w czasie 52 tygodni inkubacji w temperaturze 37°C i 70°C w mediach będących wybranymi składnikami kosmetyków.

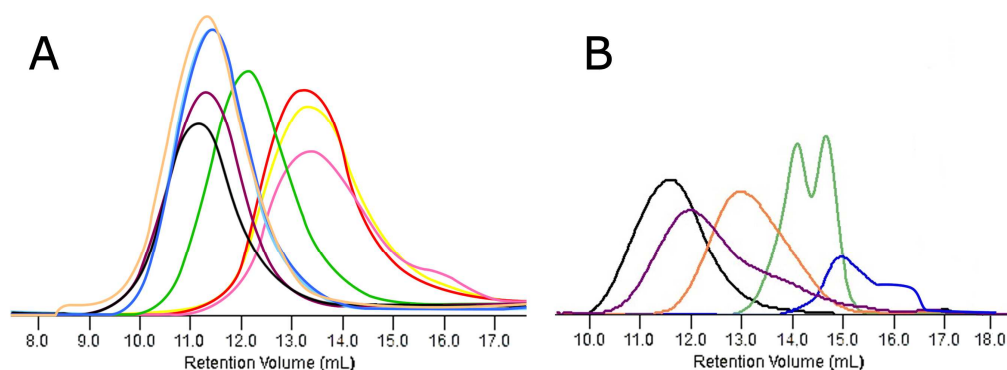


Rysunek 27. Zmiany masy molowej dla folii 40PLA w czasie 52 tygodni inkubacji w temperaturze 37°C (A) i 70°C (B) w mediach będących wybranymi składnikami kosmetyków

W trakcie inkubacji folii 40PLA w mediach kosmetycznych obserwowano systematyczne obniżanie się masy molowej od początku eksperymentu dla obu badanych temperatur.



Podczas degradacji w temperaturze 37°C zaobserwowano mniejsze zmiany mas molowych badanych próbek niż dla degradacji w temperaturze 70°C, a dla próbek degradowanych w glicerynie nie stwierdzono obniżenia masy molowej. Potwierdzeniem tego są obserwowane różnice w rozkładach mas molowych w obu badanych temperaturach (Rysunek 28).



**Rysunek 28. Elugramy GPC obrazujące zmiany masy molowej dla próbek 40PLA po 52 tygodniach inkubacji we wszystkich badanych mediach degradacyjnych w temperaturze 37°C (A) i 70°C (B)**  
czarna linia – próbka przed inkubacją

**czerwona linia – woda**

**żółta linia – bufor pH 4**

**różowa linia – bufor pH 10**

**zielona linia – etanol**

**pomarańczowa linia – glikol propylenowy**

**fioletowa linia – gliceryna**

**niebieska linia – parafina**

Przedstawione dane wskazują także na szybszą degradację folii 40PLA w buforze o pH 10 niż w buforze o pH 4. Koreluje to ze zmianami mikroskopowymi (Tabela 5, szybszy zanik próbki inkubowanej w środowisku zasadowym) i zmianami masy (Rysunki 24 i 25) oraz danymi literaturowymi [123,204].

Nie bez znaczenia dla szybkości degradacji we wszystkich mediach jest też obecność modyfikatora w folii 40PLA (węglowodór nasycony w ilości 1%), który może spowalniać przenikanie wody zawartej w mediach degradacyjnych do wnętrza próbek.

Dla degradacji w temperaturze 70°C w wodzie, etanolu i buforach zaobserwowano gwałtowny spadek masy molowej już na początku inkubacji przy jednoczesnej nieznacznej utracie masy badanych próbek. Po 4 tygodniach ubytek masy molowej próbek degradowanych w wodzie i buforach osiągnął wartość powyżej 90%, a dla próbki degradowanej w etanolu wartość o kilka procent niższą. Nieco wolniejsza

degradacja próbek inkubowanych w etanolu niż próbek inkubowanych w wodzie i buforach może być spowodowana zachodzeniem konkurencyjnych reakcji: hydrolizy i alkoholizy w środowisku degradacyjnym, przebiegających według tego samego mechanizmu, ale aktywowanych różnymi katalizatorami. W konsekwencji stałe szybkości dla alkoholizy spadają wraz ze wzrostem całkowitego stężenia grup hydroksylowych, co opisuje w swojej pracy Flory [211].

Dla degradacji w parafinie odnotowano stopniowy spadek masy molowej próbki, który w 36 tygodniu inkubacji osiągnął również wartość ponad 90%. Zjawisko to było dość nieoczekiwane, ponieważ parafina jest hydrofobowa [212]. Wy tłumaczeniem tego oryginalnego procesu degradacji PLA w parafinie może być obecność śladowej ilości wody (0,016 % wag, co oznaczono metodą Karla Fishera), która może być wchłaniana przez polimer i dyfundować do jego wnętrza, rozpoczynając proces autokatalizy. Jednocześnie niskocząsteczkowe produkty degradacji, nierozpuszczalne w parafinie, nie mogą migrować do hydrofobowego środowiska degradacji i, pozostając w środowisku hydrofilowym, wewnątrz próbki PLA, indukują hydrolizę polimeru. Zjawisko to potwierdza obserwowana dyspersja masy molowej i dwumodalny rozkład krzywej GPC dla próbki degradowanej w parafinie (Rysunek 26). Obserwujemy to również w zmianach makroskopowych badanych próbek – próbka degradowana w parafinie w temperaturze 70°C makroskopowo była spójna do 20 tygodnia inkubacji, kiedy to nastąpiła jej dezintegracja. Dla próbki degradowanej przez 52 tygodnie w etanolu w temperaturze 70°C obserwujemy również dwumodalny rozkład krzywej GPC. Podobnie jak w przypadku parafiny może to być spowodowane powstaniem oligomerów o zróżnicowanych masach molowych, jak zasugerowano to wcześniej w pracy dotyczącej hydrolizy PLA i PCL [213].

Wyniki badania wskazują zatem, że efekt autokatalityczny obserwuje się nie tylko w środowisku o charakterze hydrofilowym, jak opisali to Vert i współpracownicy [108], ale również dla rozpuszczalników aprotowych (np. dla parafiny, o charakterze hydrofobowym).

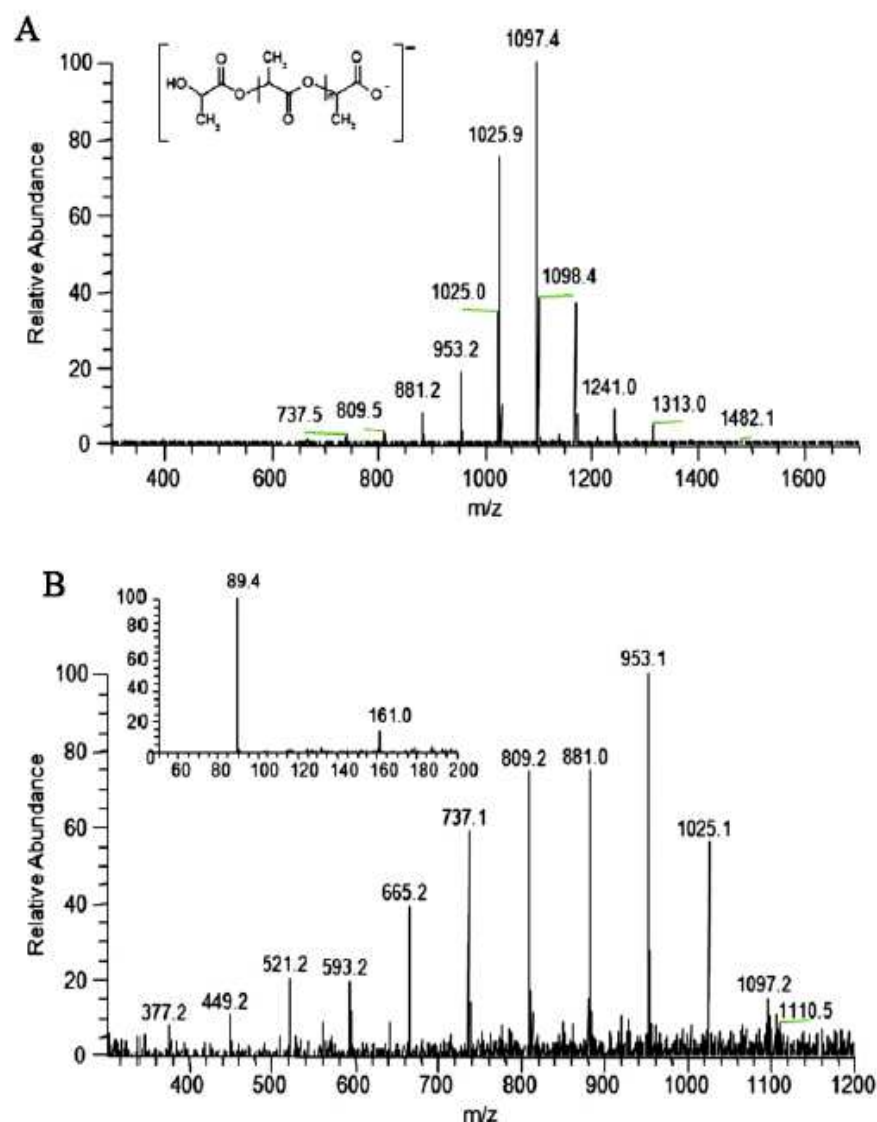
Glikol i gliceryna są substancjami higroskopijnymi i zatrzymują cząsteczki wody, nie odpychając ich w kierunku polimeru, jak ma to miejsce w przypadku parafiny. Stąd też, mimo nieco większej ilości wody w tych mediach (glikol: 0,05%, gliceryna: 0,11%), proces degradacji folii 40PLA w glikolu i glicerynie przebiegał wolniej. Produkty degradacji migrowały do otaczającego środowiska w większym

stopniu niż w trakcie degradacji w parafinie i nie były zatrzymywane wewnątrz matrycy polimerowej, co obserwujemy w poszerzaniu się krzywych GPC (Rysunek 26).

#### **5.1.1.5. Charakterystyka produktów degradacji**

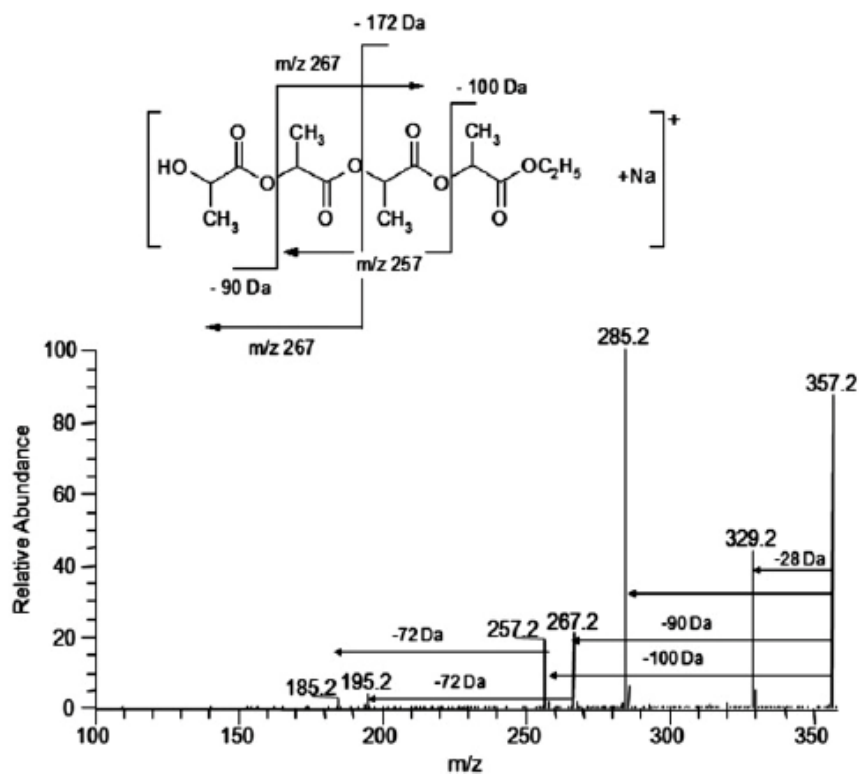
W trakcie pomiarów pH roztworów podegradacyjnych stwierdzono, że w przypadku buforu zasadowego nastąpił spadek wartości jego pH o około 1,5 jednostki. Zjawisko to może świadczyć o powstawaniu niskocząsteczkowych kwaśnych produktów degradacji, które migrując do medium obniżają jego wartość pH. Dlatego też przeprowadzono degradację badanego materiału polimerowego w wodzie, aby określić strukturę rozpuszczalnych w wodzie produktów hydrolizy abiotycznej PLA.

Strukturę niskocząsteczkowych pozostałości próbek folii 40PLA oraz produktów degradacji PLA uwalnianych do wody po określonym czasie inkubacji oznaczano za pomocą spektrometrii mas, ESI-MS. Zastosowanie techniki ESI-MS do analizy produktów degradacji poliestrów było opisane wcześniej w pracy Aminlashgari i Hakkarainen [214]. Rysunek 29 przedstawia widma masowe uzyskane dla częściowo zdegradowanej folii 40PLA (Rysunek 29A) oraz roztworu wodnego (Rysunek 29B), w którym przez 10 tygodni inkubowano próbkę folii 40PLA. Widmo ESI-MS pozostałości folii 40PLA po 10 tygodniach degradacji w wodzie zawiera ujemne jony molekularne w zakresie  $m/z$  od 737 do 1313. Różnica mas pomiędzy wartościami  $m/z$  kolejnych jonów wynosi 72Da, co odpowiada masie molowej powtarzających się jednostek kwasu mlekowego, jak było już obserwowane przez Andersson i współpracowników [215] oraz Arakawa i współpracowników [216]. Sygnały obserwowane na widmie odpowiadają oligomerom PLA zawierającym od 10 ( $m/z$  737) do 18 ( $m/z$  1313) jednostek kwasu mlekowego zakończonych karboksylowymi i hydroksylowymi grupami końcowymi. Takie produkty powstają w wyniku statystycznego cięcia wiązań estrowych badanego polimeru, prowadząc do stopniowego obniżania się jego masy molowej. Widmo ESI-MS roztworu wodnego zawiera również sygnały odpowiadające rozpuszczalnym w wodzie oligomerom kwasu mlekowego, zakończonych karboksylowymi i hydroksylowymi grupami końcowymi zawierającymi do 15 ( $m/z$  1097) powtarzających się jednostek. Ponadto, jako rozpuszczalny w wodzie produkt degradacji, zidentyfikowano kwas mlekowy (sygnał przy  $m/z$  89).



Rysunek 29. Widmo ESI-MS folii 40PLA (A) i produktów degradacji (B) po 10 tygodniach inkubacji w wodzie w temperaturze 70°C [204]

Techniką ESI-MS zbadano również produkty degradacji powstające w procesie starzenia próbki folii 40PLA w etanolu. Widmo ESI-MS zawierało sygnały odpowiadające adduktom sodowym w zakresie  $m/z$  od 285 do 933, odpowiadającym estrom etylowym oligo(kwasu mlekowego), powstałym w wyniku transestryfikacji grup estrowych w łańcuchu PLA. Strukturę produktów degradacji potwierdzono poprzez analizę ESI-MS/MS, która została wykonana dla wybranego jonu  $m/z$  357 (Rysunek 30).



Rysunek 30. Widmo fragmentacyjne ESI-MS/MS jonu molekularnego  $m/z$  357 oraz droga jego fragmentacji [204]

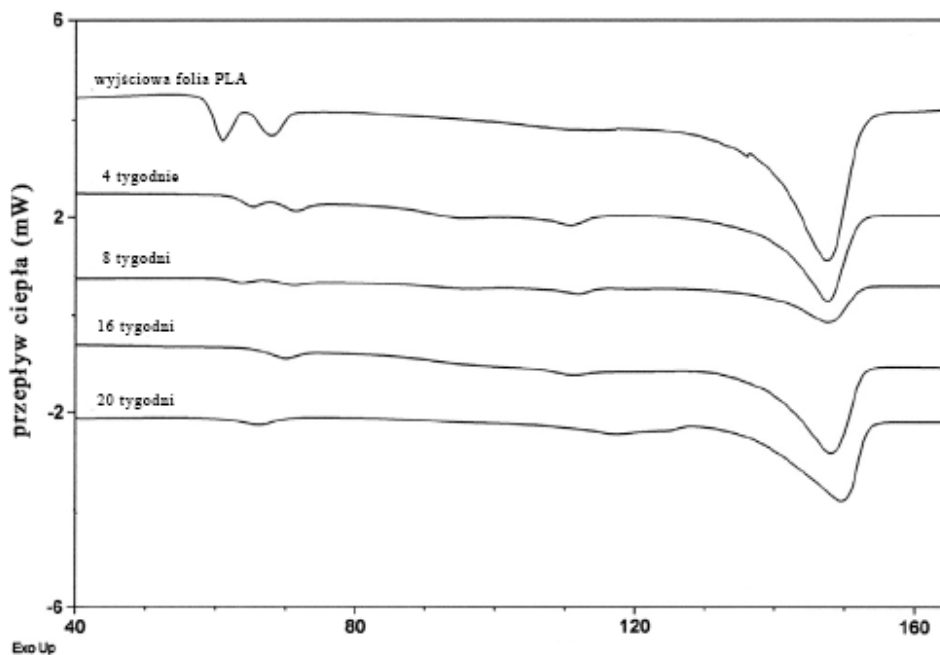
Przeprowadzona analiza fragmentacyjna potwierdziła, że głównymi produktami degradacji, które mogą powstawać w trakcie inkubacji folii PLA w etanolu, są estry etylowe oligo(kwasu mlekowego).

Charakterystykę produktów degradacji folii 40PLA po 52 tygodniach inkubacji w parafinie przedstawiono w Rozdziale 5.1.2.5.

#### 5.1.1.6. Analiza termiczna

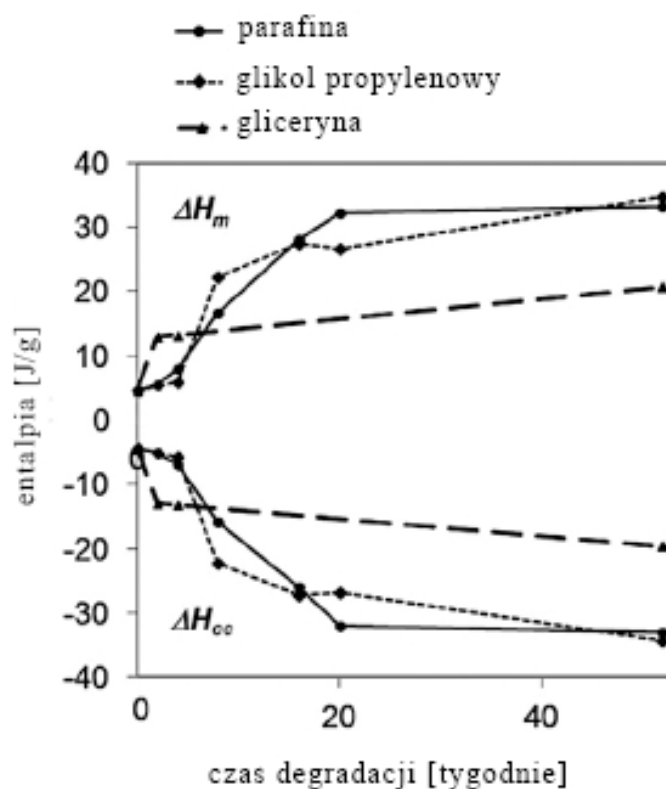
Za pomocą techniki DSC określono zmiany właściwości termicznych i stopnia krystaliczności folii 40PLA w czasie inkubacji w glikolu, glicerynie i parafinie w temperaturze 70°C.

Rysunek 31 przedstawia przykładowe krzywe DSC (w czasie pierwszego grzania) próbki folii 40PLA po różnych czasach degradacji w parafinie.



**Rysunek 31. Krzywa DSC po różnych czasach inkubacji folii 40PLA w parafinie w temperaturze 70°C [191]**

Dla próbki folii 40PLA przed oraz po wszystkich badanych czasach degradacji obserwowano piki endotermiczne (w zakresie temperatur 60-70°C), które przyporządkowano relaksacji strukturalnej oraz piki w obszarze temperatury topnienia PLA. Nie obserwowano natomiast egzotermii "zimnej" krystalizacji przy szybkościach grzania 20°C/min. Natomiast temperaturę zeszklenia wyznaczono dla próbek amorficznych, które uzyskano poprzez ich ogrzanie powyżej temperatury topnienia, a następnie szybkie schłodzenie stopionej próbki w ciekłym azocie. Podczas ich dalszego ogrzewania, powyżej temperatury zeszklenia, w kalorymetrze DSC z niższą szybkością grzania 5°C/min, zaobserwowano wystąpienie zjawiska „zimnej” krystalizacji, które to zjawisko nie było obserwowane przy większych szybkościach grzania (20°C/min). Rysunek 32 przedstawia zmiany wartości entalpii topnienia i entalpii "zimnej" krystalizacji ( $\Delta H_{cc}$ ) dla próbek inkubowanych w wybranych mediach degradacyjnych. Wartości entalpii "zimnej" krystalizacji i następującej po niej entalpii topnienia były równe co wskazuje, że badane próbki folii 40PLA uzyskane metodą szybkiego schłodzenia w ciekłym azocie były rzeczywiście próbkami amorficznymi.



Rysunek 32. Entalpie topnienia ( $\Delta H_m$ ) i "zimnej" krystalizacji ( $\Delta H_{cc}$ ) w zależności od czasu inkubacji w trakcie degradacji w parafinie, glikolu propylenowym i glicerynie w temperaturze 70°C [191]

Wyniki analiz termicznych uzupełniają analizę zmian mas molowych przedstawionych w Rozdziale 5.1.1.4. i korelują ze zmianami makroskopowymi przedstawionymi w Rozdziale 5.1.1.1.. Można zauważyć, że dla próbki degradowanej w parafinie  $T_m$  zmienia się nieznacznie wraz z obniżaniem się masy molowej do 20 tygodnia inkubacji, kiedy to stwierdzono początek rozpadu próbki. Po 52 tygodniach inkubacji obserwowany jest jednak znaczny spadek  $T_m$ , o około 16°, któremu towarzyszy obniżenie masy molowej do wartości  $M_w = 1400$ . Natomiast dla próbki degradowanej w glicerynie stwierdzono, że wartość  $T_m$  była stała w czasie degradacji, niezależnie od obniżania się masy molowej (Tabela 6). Obserwowano również silną zależność entalpii topnienia od czasu degradacji. Podczas inkubacji w parafinie próbki folii 40PLA entalpia topnienia wzrosła o około 75%, podczas gdy dla próbki degradowanej w glikolu wzrosła o około 130% w porównaniu z wyjściową folią 40PLA. Obserwowane zmiany entalpii topnienia świadczą o znacznych zmianach stopnia krystaliczności w trakcie inkubacji badanych próbek. Stopień krystaliczności jest ważnym parametrem dla analizy procesu degradacji. Przybliżony stopień

krystaliczności próbek folii 40PLA obliczono według równania podanego przez Fischera [217]:

$$w_c = \Delta H_f / \Delta H_f^0 \times 100$$

gdzie:

$\Delta H_f$  – ciepło topnienia próbki (proces topnienia zwykle zachodzi w warunkach izobarycznych, gdzie ciepło topnienia jest równe entalpii topnienia)

$\Delta H_f^0$  – ciepło topnienia 100% krystalicznego polimeru (wartość użyta  $\Delta H_f^0 = 93 \text{ J/g}$ )

**Tabela 6. Zmiany masy molowej i właściwości termicznych próbek 40PLA w czasie inkubacji w parafinie, glikolu propylenowym i glicerynie w temperaturze 70°C [191]**

Czas degradacji oraz medium degradacyjne	$M_w$	$T_g$ [°C]	$T_m$ [°C]	$\Delta H_m$ [J/g]	$w_c$ [%]
0	224 000	53,3	147,4	30,6	32,9
<b>Parafina</b>					
4	188 000	51,9	147,6	33,8	36,3
8	157 000	51,8	147,5	36,1	38,8
16	109 000	50,1	147,9	38,3	41,2
20	57 000	50,4	149,6	40,8	43,9
52	1 400	42,0	131,2	47,5	51,5
<b>Glikol propylenowy</b>					
4	144 000	52,1	147,8	34,7	37,3
8	120 000	51,6	149,0	35,1	37,7
16	85 000	51,4	149,8	39,9	42,9
20	53 000	51,0	151,3	41,7	44,8
52	40 500	49,9	150,5	49,3	53,0
<b>Gliceryna</b>					
4	206 000	52,6	147,1	30,5	32,8
8	190 000	52,72	146,6	31,5	33,9
15	177 000	51,4	146,3	31,7	34,0
20	160 000	51,4	147,0	32,0	34,4
52	105 000	50,6	148,5	33,2	35,7

$M_w$  – masa molowa

$T_g$  – temperatura zeszklenia

$T_m$  – temperatura topnienia

$\Delta H_m$  – entalpia topnienia

$w_c$  – stopień krystaliczności



Dla próbek degradowanych w parafinie, glikolu i glicerynie stopień krystaliczności wzrastał od wartości 32,9 dla folii wyjściowej 40PLA do wartości odpowiednio 51,5, 53,0 i 35,7 po 52 tygodniach inkubacji. Degradacja hydrolityczna zachodzi zatem w sposób uprzywilejowany w obszarach amorficznych, co powoduje wzrost stopnia krystaliczności próbek PLA w czasie degradacji w mediach kosmetycznych, co zauważyli Calafel i współpracownicy [27].

#### **5.1.1.7. Podsumowanie**

Wyniki przeprowadzonych badań (zmiany makro- i mikroskopowe, GPC, NMR, ESI-MS, DSC) wskazują, że dominującym procesem w czasie degradacji folii PLA o grubości 40  $\mu\text{m}$  w wybranych buforach, wodzie oraz parafinie jest proces hydrolizy. W efekcie zachodzenia degradacji hydrolitycznej obserwujemy zmiany powierzchni badanych folii aż do dezintegracji próbek, a nawet ich zaniku, obniżenie masy i masy molowej próbek oraz powstawanie niskocząsteczkowych produktów degradacji zawierających kwas mlekowy i jego oligomery, zakończone karboksylowymi i hydroksylowymi grupami końcowymi. Stwierdzono także, że zarówno temperatura jak i wartość pH medium degradacyjnego wpływa na przebieg inkubacji poliestrów. W niższej temperaturze (37°C) obserwujemy wolniejszą rozpuszczalność niskocząsteczkowych produktów degradacji, co skutkuje mniejszymi zmianami mas molowych badanych próbek, a tym samym wolniejszym przebiegiem procesu degradacji. W środowisku zasadowym następuje szybsze wymywanie niskocząsteczkowych produktów degradacji do medium degradacyjnego, a tym samym zwiększanie się głębokości porów. Natomiast w środowisku kwaśnym szybciej dochodzi do lokalnego gromadzenia się w porach kwasowych produktów degradacji, co prowadzi do wystąpienia efektu autokatalizy wewnątrz matrycy polimerowej.

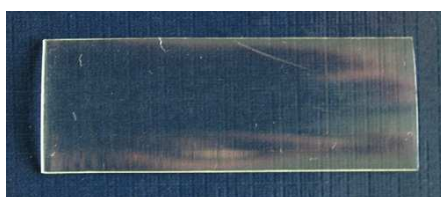
Oryginalnym, nie opisanym uprzednio rezultatem badań jest wykazanie zachodzenia procesu degradacji hydrolitycznej folii PLA o grubości 40  $\mu\text{m}$  w medium hydrofobowym, jakim jest parafina. Dlatego, w celu potwierdzenia ogólności tego zjawiska, niezależnie od grubości folii, przeprowadzono porównawcze testy starzeniowe folii PLA o grubości 300  $\mu\text{m}$ . Rezultaty badań są przedstawione w dalszej części pracy.

## 5.1.2. Wpływ grubości folii na przebieg procesu degradacji abiotycznej PLA

Inkubację folii 300PLA przeprowadzono w wodzie i w parafinie, w temperaturze 70°C – jako test przyspieszony, zgodnie z normą ISO [122].

### 5.1.2.1. Zmiany makroskopowe

Stanowiąca przedmiot badań folia 300PLA była gładka, przezroczysta, bezbarwna i błyszcząca (Rysunek 33).



Rysunek 33. Zdjęcie makroskopowe folii 300PLA

Zmiany makroskopowe dla próbek 300PLA po określonych czasach inkubacji w wodzie i parafinie przedstawia Tabela 7.

Tabela 7. Zmiany makroskopowe dla próbek 300PLA po określonych czasach inkubacji w temperaturze 70°C

Medium degradacyjne	Czas degradacji [tyg.]		
	15	26	52
woda			- <sup>1</sup>
parafina			

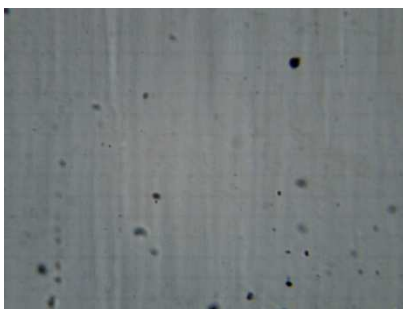
<sup>1</sup> zanik próbki nastąpił w 28 tygodniu inkubacji

W czasie prowadzenia testu obserwowano zmniejszanie się przezroczystości od 1 tygodnia inkubacji dla próbek degradowanych w wodzie oraz od 2 tygodnia inkubacji dla próbek degradowanych w parafinie. Powodem obserwowanych zmian, tak jak w przypadku degradacji folii 40PLA, może być reorganizacja molekularna [124] lub

wzrost nieregularności struktury, wynikający z formowania się dodatkowych sferolitów w fazie amorficznej [204]. W trakcie badań zaobserwowano pękanie i kruszenie się badanych próbek: w wodzie w 4 tygodniu, a w parafinie w 15 tygodniu inkubacji.

### 5.1.2.2. Zmiany mikroskopowe

Powierzchnię próbki folii 300PLA, obserwowaną pod mikroskopem optycznym (pow. 100x), przedstawia Rysunek 34.



Rysunek 34. Zdjęcie mikroskopowe (pow. 100x) folii 300PLA

W trakcie degradacji folii 300PLA w wodzie i parafinie zaobserwowano zmiany mikroskopowe powierzchni badanych próbek, przedstawione w Tabeli 8.

Tabela 8. Zmiany makroskopowe (pow. 100x) dla próbek 300PLA po określonych czasach inkubacji w wodzie i parafinie w temperaturze 70°C

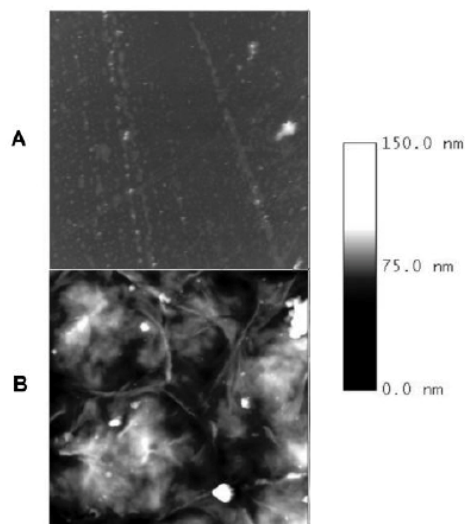
Medium degradacyjne	Czas inkubacji [tyg.]		
	15	26	52
woda			_1
parafina			

<sup>1</sup> zanik próbki nastąpił w 28 tygodniu inkubacji

W trakcie degradacji folii 300PLA w temperaturze 70°C zmiany powierzchni zaobserwowano przede wszystkim dla próbek inkubowanych w wodzie. Pojawiły się liczne wżery i wgłębienia. Na powierzchni próbek degradowanych w parafinie od 26 tygodnia inkubacji obserwowano pojawiające się na powierzchni nieliczne wgłębienia

i rysy, ale zmiany były znacznie mniej widoczne niż na powierzchni próbki degradowanej w wodzie.

Na Rysunku 35 przedstawiono zdjęcia mikroskopowe powierzchni folii 300PLA przed i po degradacji w parafinie. Obrazowanie wykonano za pomocą mikroskopu AFM.

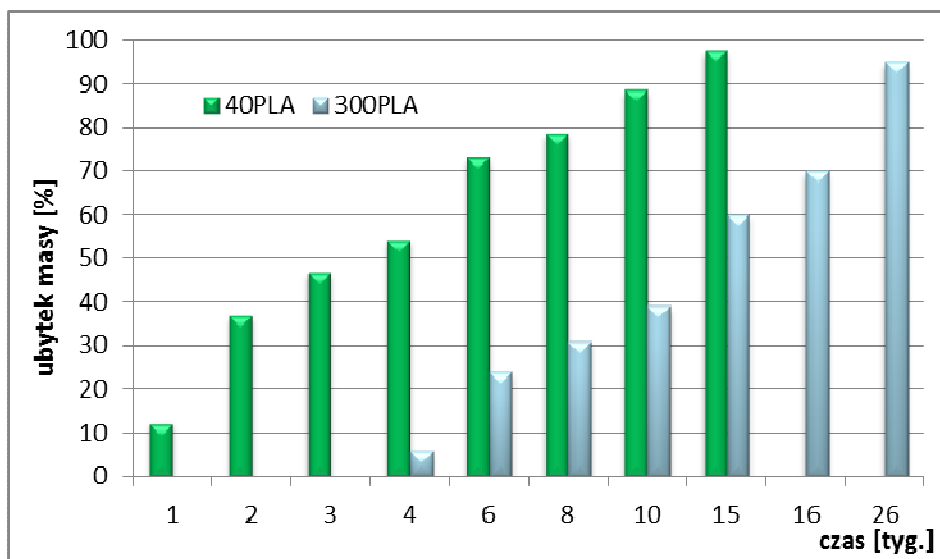


**Rysunek 35. Obrazy AFM (6x6 m) powierzchni folii 300PLA przed (A) i po 52 tygodniach inkubacji w parafinie w temperaturze 70°C (B) [193]**

Powierzchnia próbki wyjściowej folii 300PLA była gładka i dość jednorodna. Po 52 tygodniach degradacji w parafinie zaobserwowano pojawienie się chropowatości powierzchni próbki i obecność licznych wżerów o głębokości nawet do 150 nm. Podobnie jak w przypadku degradacji folii 40PLA, w tym przypadku również prawdopodobna absorpcja wody przez próbkę powoduje powstawanie szczelin na powierzchni badanego materiału, w których dochodzi do lokalnego gromadzenia się kwasowych produktów degradacji, co prowadzi do szybszej degradacji polimeru wewnątrz matrycy polimerowej, a następnie do erozji materiału.

### **5.1.2.3. Zmiany masy**

Porównanie procentowego ubytku masy próbek folii 40PLA i 300PLA w czasie degradacji w wodzie w temperaturze 70°C przedstawia Rysunek 36.

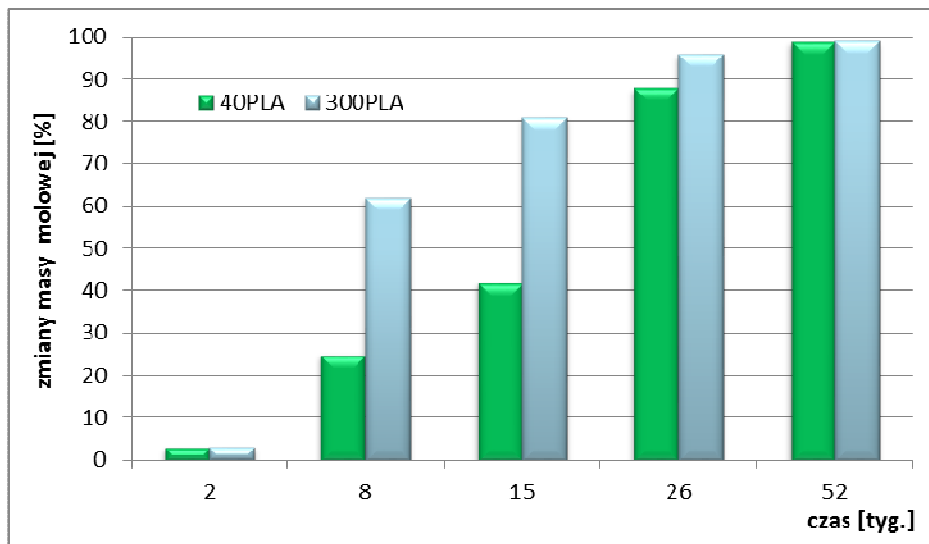


Rysunek 36. Zmiany masy 40PLA i 300PLA w czasie inkubacji w wodzie w temperaturze 70°C

Dla obu badanych próbek folii masa zmniejszała się w sposób ciągły, jednak dla folii 40PLA zjawisko to było obserwowane od początku inkubacji, a dla folii 300PLA dopiero od 4 tygodnia inkubacji. Tym samym zanik badanej próbki folii 40PLA nastąpił w 15 tygodniu badań, a próbki folii 300PLA dopiero w 28 tygodniu prowadzenia testu. Potwierdza to, że degradacja cienkich folii przebiega w sposób bardziej równomierny i jednorodny niż degradacja folii o większej grubości, o czym pisali już Vert i współpracownicy [218].

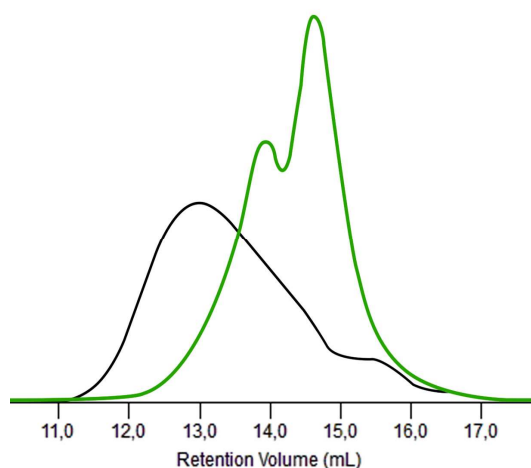
#### 5.1.2.4. Zmiany masy molowej

Rysunek 37 przedstawia zmiany masy molowej dla folii 40PLA i 300PLA w czasie 52 tygodni inkubacji w temperaturze 70°C w parafinie.



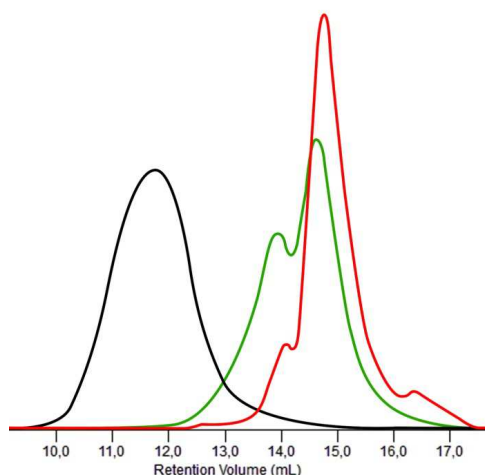
Rysunek 37. Zmiany masy molowej dla folii 40PLA i 300PLA w czasie 52 tygodni inkubacji w parafinie w temperaturze 70°C

W trakcie inkubacji folii 40PLA i 300PLA w parafinie obserwowano systematyczne obniżanie się masy molowej od początku eksperymentu. Dla obu badanych folii odnotowano 99% obniżenie masy molowej po 52 tygodniach prowadzenia testów. Oznacza to całkowity zanik próbek, ponieważ 1% pozostałość została zidentyfikowana jako nietlotny węglowodór nasycony (patrz rozdział 5.1.1.3.). W każdym z badanych czasów inkubacji stwierdzono ponadto większe zmiany masy molowej dla folii 300PLA niż dla 40PLA, co było szczególnie widoczne w 8 tygodniu prowadzenia testów (Rysunek 35). Ponadto rozkład krzywych GPC (Rysunek 38) oraz zaobserwowane zmiany makroskopowe: szybsza dezintegracja próbki 300PLA (w 15 tygodniu inkubacji w parafinie) w porównaniu do próbki 40PLA (w 20 tygodniu inkubacji w parafinie) potwierdzają, że folie o mniejszej grubości degradują bardziej równomiernie i wolniej (erozja jest ograniczona do powierzchni) niż folie o większej grubości [27].



**Rysunek 38. Elugramy GPC dla próbek PLA po 26 tygodniach inkubacji w parafinie w temperaturze 70°C**  
**czarna linia – 40PLA**  
**zielona linia – 300PLA**

Co więcej, porównanie krzywych elucji dla obu badanych folii po 26 tygodniach inkubacji w parafinie, wskazuje na wolniejszą migrację do środowiska produktów degradacji z folii 300PLA niż z folii 40PLA. W trakcie degradacji folii 300PLA, podobnie jak w przypadku folii 40PLA, śladowa ilość wody (0,016 % wag) obecna w parafinie, może być wchłaniana przez polimer i dyfundować do jego wnętrza, rozpoczynając proces autokatalizy [212]. Jednocześnie niskocząsteczkowe produkty degradacji, nierozpuszczalne w parafinie, nie mogą migrować do hydrofobowego środowiska degradacji i, pozostając w środowisku hydrofilowym wewnątrz próbki PLA, indukują hydrolizę polimeru. Rysunek 39 przedstawia przykładowy elugram GPC obrazujący zmiany masy molowej dla próbki 300PLA po określonych czasach inkubacji.

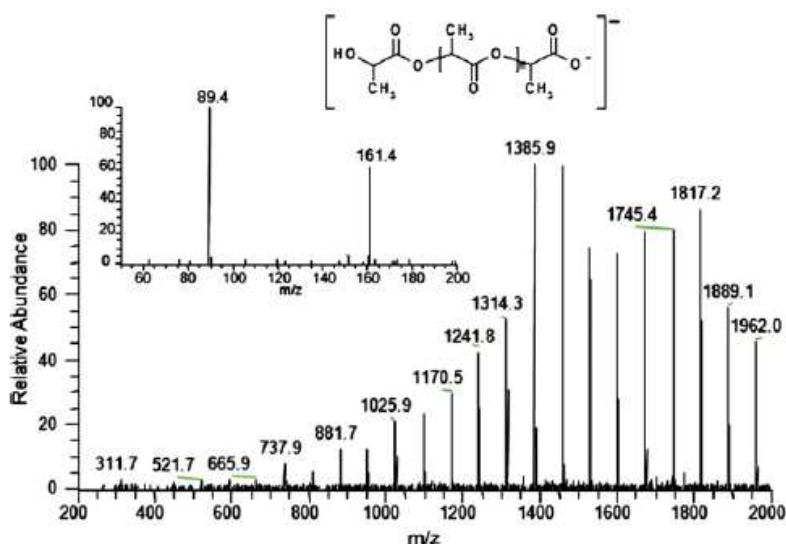


**Rysunek 39. Elugramy GPC dla próbek 300PLA w czasie degradacji w parafinie w temperaturze 70°C**  
**czarna linia – próbka przed inkubacją**  
**zielona linia – 26 tygodni inkubacji**  
**czzerwona linia – 52 tygodnie inkubacji**

#### 5.1.2.5. Charakterystyka produktów degradacji

Rysunek 40 przedstawia widmo ESI-MS pozostałości próbki folii 40PLA po 52 tygodniach inkubacji w parafinie. Obecność w widmie oligomerów PLA zawierających hydroksylowe i karboksylowe grupy końcowe wskazuje, że obserwowany spadek masy molowej nastąpił poprzez statystyczne cięcie wiązań estrowych badanego polimeru. Natomiast obecność kwasu mlekowego, który pozostał wewnątrz folii 40PLA potwierdza, że proces degradacji ze względu na ograniczoną migrację produktów degradacji, zachodzi w matrycy polimerowej i katalizowany jest kwasem.





Rysunek 40. Widmo ESI-MS folii 40PLA po 52 tygodniach inkubacji w parafinie w temperaturze 70°C [191]

### 5.1.2.6. Podsumowanie

Obserwowane zmiany makroskopowe badanych próbek wskazują, że folia PLA o grubości 300  $\mu\text{m}$  degradowana w parafinie w temperaturze 70°C makroskopowo była spójna do 15 tygodnia inkubacji, kiedy to nastąpiła jej dezintegracja. Dla porównania, folia PLA 40  $\mu\text{m}$  degradowana w tych samych warunkach makroskopowo była spójna do 20 tygodnia inkubacji, zatem przez dłuższy okres czasu, co sugeruje, że degradacja grubszej folii PLA (300  $\mu\text{m}$ ) w parafinie zachodzi szybciej niż w przypadku cieńszej folii PLA (40  $\mu\text{m}$ ). Jednak w obu wypadkach obserwujemy zachodzenie autokatalitycznego procesu hydrolizy indukowanego kwasowymi produktami degradacji. Może to być istotne z punktu widzenia produkcji z PLA sztywnych opakowań kosmetyków, ponieważ szybki przebieg degradacji może wpłynąć na właściwości użytkowe produktu końcowego, skracając czas ich przydatności. Zatem, ze względu na zakładany długi czas kontaktu kosmetyku z opakowaniem, ważna jest modyfikacja PLA prowadząca do otrzymania materiału opakowaniowego, który zachowywałby swoje właściwości użytkowe przez założony okres czasu (dla kosmetyków 3 lata).

Przedmiotem dalszej pracy były zatem kompleksowe badania zachowania się mieszanek polimerowych zawierających PLA z (R,S)-PHB w formie folii o grubości 300  $\mu\text{m}$  oraz PLA z PBTA w formie znormalizowanych kształtek bezpośrednio wobec

wybranych składników mas kosmetycznych. Przeprowadzono również badania porównawcze degradacji abiotycznej kształtek PBTA jako test referencyjny pozwalający na wyznaczenie wpływu dodatku PLA na przebieg procesu degradacji otrzymanej mieszanki PBTA z PLA.

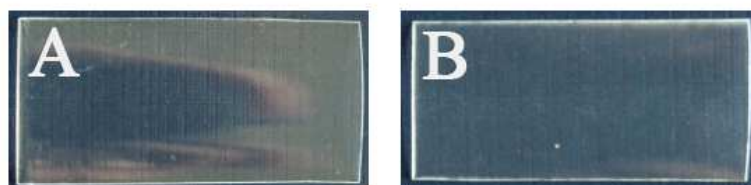
Rezultaty badań są przedstawione w rozdziałach 5.2, 5.3. i 5.4..

## **5.2. *Badania degradacji abiotycznej folii PLA z (R,S)-PHB***

Przeprowadzono badania degradacji abiotycznej folii o grubości 300  $\mu\text{m}$  wykonanych z mieszanki polimerowej PLA z (R,S)-PHB, o zawartości (R,S)-PHB 3 %mol i 15 %mol, oznaczonych odpowiednio jako: 3PHB i 15PHB. Inkubację badanych folii przeprowadzono w wodzie, buforze o pH 4, buforze o pH 10 i w parafinie, w czasie 52 tygodni, w temperaturze 70°C – jako test przyspieszony, zgodnie z normą ISO [122].

### **5.2.1. Zmiany makroskopowe**











Będące przedmiotem badań folie 3PHB i 15PHB były gładkie, przezroczyste, bezbarwne i błyszczące (Rysunek 41).



**Rysunek 41. Zdjęcia makroskopowe folii 3PHB (A) i 15PHB (B)**

Makroskopowe zmiany powierzchni próbek 3PHB i 15PHB po określonych czasach inkubacji w wybranych mediach degradacyjnych przedstawia Tabela 9.

**Tabela 9. Zmiany makroskopowe dla próbek 3PHB i 15PHB po określonych czasach inkubacji w wybranych mediach degradacyjnych w temperaturze 70°C**

Medium degradacyjne	15 tygodni inkubacji		52 tygodnie inkubacji	
	3PHB	15PHB	3PHB	15PHB
woda			_1	_4
bufor pH 4			_2	_5
bufor pH 10			_3	_6
parafina				

<sup>1</sup> zanik próbki nastąpił w 28 tygodniu inkubacji

<sup>2</sup> zanik próbki nastąpił w 24 tygodniu inkubacji

<sup>3</sup> zanik próbki nastąpił w 16 tygodniu inkubacji

<sup>4</sup> zanik próbki nastąpił w 28 tygodniu inkubacji

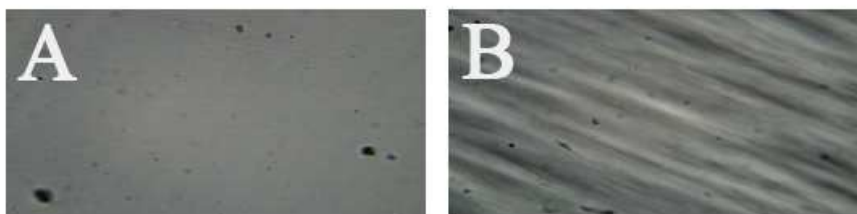
<sup>5</sup> zanik próbki nastąpił w 24 tygodniu inkubacji

<sup>6</sup> zanik próbki nastąpił w 16 tygodniu inkubacji

W czasie prowadzenia testu obserwowano zmniejszanie się przezroczystości próbek degradowanych we wszystkich badanych mediach. W trakcie badań zaobserwowano pękanie i kruszenie się badanych próbek 3PHB i 15PHB odpowiednio: w wodzie w 3 i 2 tygodniu, w buforze pH 4 w 2 i 2 tygodniu, w buforze pH 10 w 1 i 2 tygodniu, a w parafinie w 15 i 26 tygodniu inkubacji. Powodem obserwowanych zmian, tak jak w przypadku degradacji folii 40PLA i 300PLA, może być reorganizacja molekularna [124] lub wzrost nieregularności struktury, wynikający z formowania się dodatkowych sferolitów w fazie amorficznej [204]. Próbki 3PHB i 15PHB degradowane w wodzie oraz buforach uległy zanikowi w trakcie degradacji (Tabela 9).

### 5.2.2. Zmiany mikroskopowe

Próbka folii 3PHB obserwowana pod mikroskopem (pow. 100x) miała gładką powierzchnię. Natomiast na powierzchni folii 15PHB stwierdzono liczne sfałdowania, mogące świadczyć o separacji fazowej mieszanki PLA z (R,S)-PHB zawierającej powyżej 15% mol (R,S)-PHB (Rysunek 42) [198].



Rysunek 42. Zdjęcia mikroskopowe folii 3PHB (A) i 15PHB (B)

W trakcie degradacji folii 3PHB i 15PHB w wybranych mediach zaobserwowano zmiany mikroskopowe powierzchni badanych próbek, przedstawione w tabeli 10. W trakcie degradacji folii 3PHB i 15PHB w temperaturze 70°C zmiany powierzchni zaobserwowano przede wszystkim dla próbek inkubowanych w wodzie i buforach. Pojawiły się liczne wżery i pęknięcia, stwierdzono znaczne zwiększenie się szorstkości badanych próbek. Zmiany te były bardziej wyraźne dla folii 15PHB. Na powierzchni próbek degradowanych w parafinie nie stwierdzono występowania zmian makroskopowych, próbki są dość jednorodne i gładkie, na powierzchni próbek 15PHB zaobserwowano rysy, widoczne już w próbce przed degradacją, powstałe w trakcie wytwarzania folii.

Tabela 10. Zmiany mikroskopowe (pow. 100x) dla próbek 3PHB i 15PHB po określonych czasach inkubacji w wybranych mediach degradacyjnych w temperaturze 70°C

Medium degradacyjne	15 tygodni inkubacji		52 tygodnie inkubacji	
	3PHB	15PHB	3PHB	15PHB
woda			_1	_4
bufor pH 4			_2	_5
bufor pH 10			_3	_6
parafina				

<sup>1</sup> zanik próbki nastąpił w 28 tygodniu inkubacji

<sup>2</sup> zanik próbki nastąpił w 24 tygodniu inkubacji

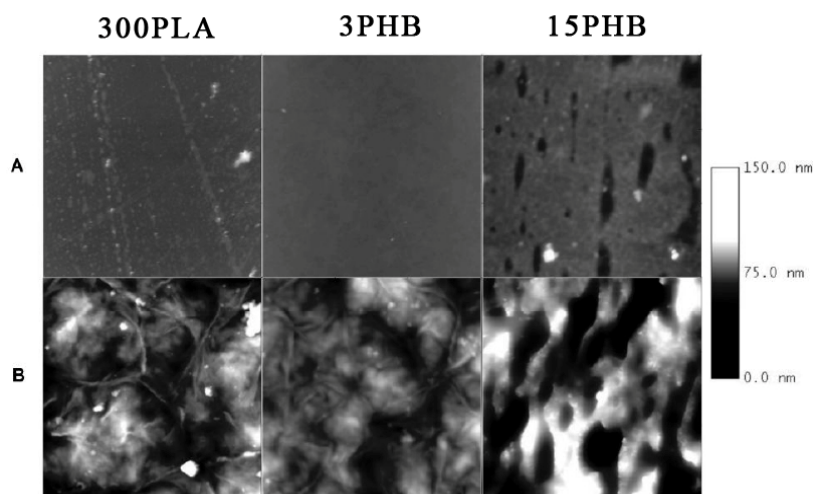
<sup>3</sup> zanik próbki nastąpił w 16 tygodniu inkubacji

<sup>4</sup> zanik próbki nastąpił w 28 tygodniu inkubacji

<sup>5</sup> zanik próbki nastąpił w 24 tygodniu inkubacji

<sup>6</sup> zanik próbki nastąpił w 16 tygodniu inkubacji

Uzupełnieniem obserwacji pod mikroskopem optycznym są, przedstawione na Rysunku 43, zdjęcia mikroskopowe powierzchni folii 300PLA oraz folii 3PHB i 15PHB przed i po degradacji w parafinie, zobrazowane za pomocą mikroskopu AFM.

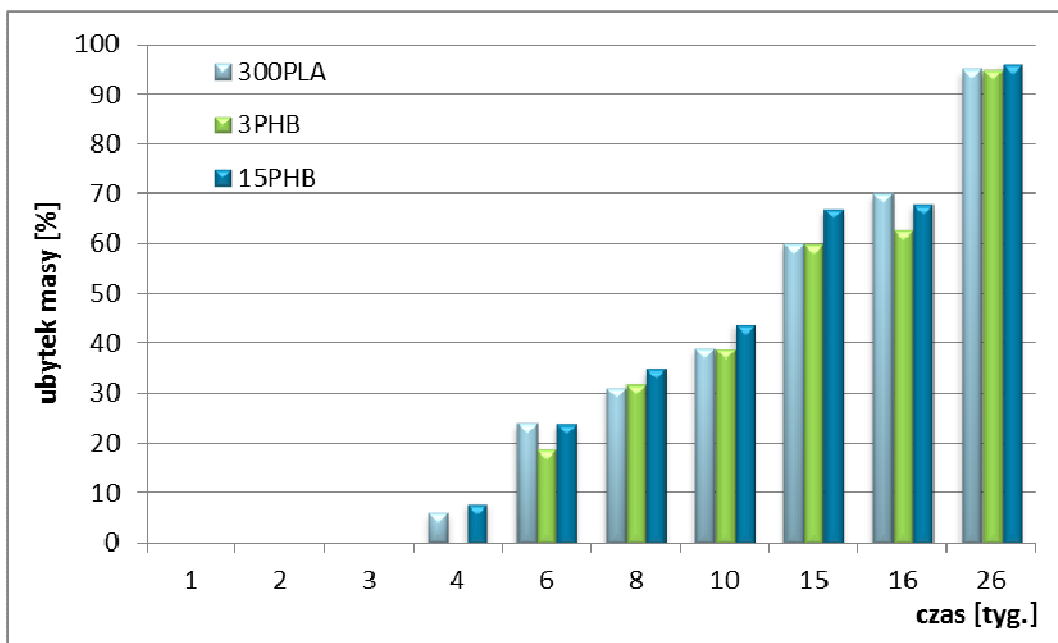


**Rysunek 43. Obrazy AFM (6x6 m) powierzchni folii 300PLA przed (A) i po 52 tygodniach inkubacji w parafinie w temperaturze 70°C (B) [193]**

Folia wyjściowa 3PHB, o dobrej mieszalności, ma powierzchnię gładką i jednorodną. W folii wyjściowej 15PHB, o gorszej mieszalności, obserwujemy występowanie nieregularności spowodowanych separacją fazową składników mieszanki. W trakcie degradacji w parafinie powierzchnia badanych próbek (300PLA, 3PHB i 15PHB) staje się coraz bardziej szorstka, jednak najmniejsze zmiany obserwujemy dla próbki 3PHB. Po 52 tygodniach degradacji w parafinie największe pory, o średniej głębokości 118 nm, zaobserwowano na powierzchni próbki 15PHB.

### **5.2.3. Zmiany masy**

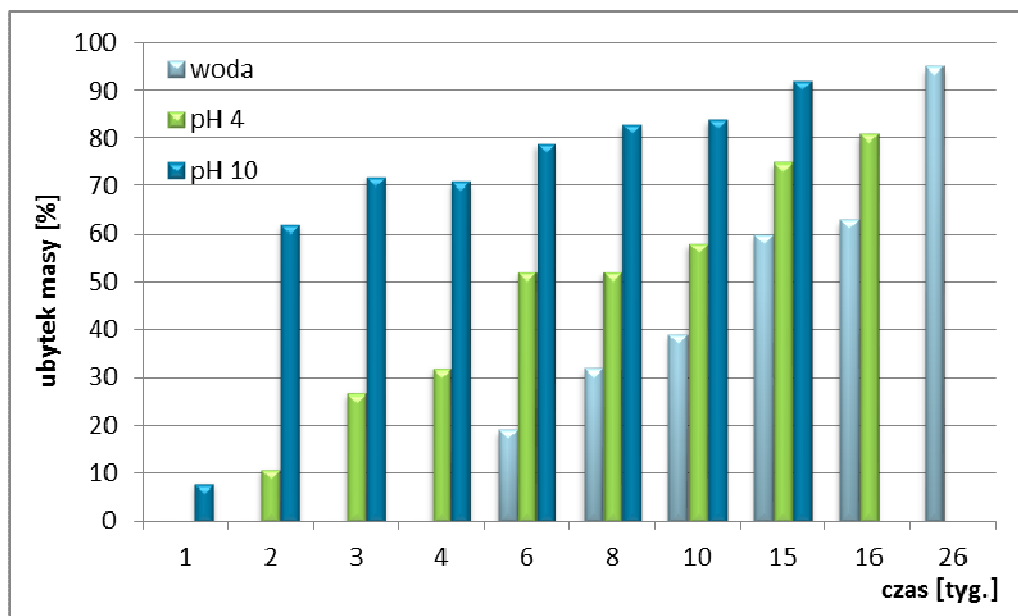
Porównanie procentowego ubytku masy próbek folii 300PLA oraz 3PHB i 15PHB w czasie degradacji w wodzie w temperaturze 70°C przedstawia Rysunek 44.



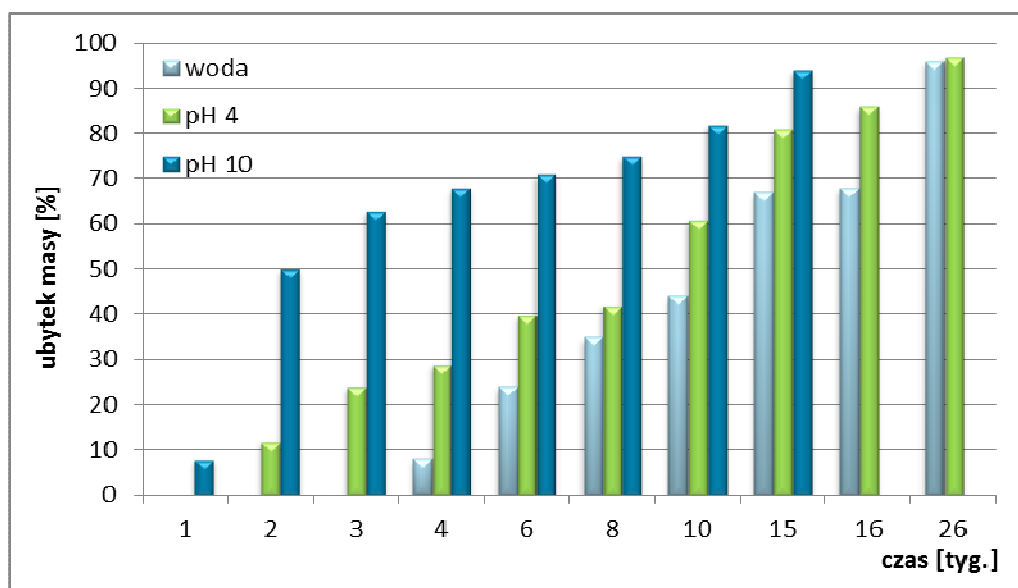
Rysunek 44. Zmiany masy folii 300PLA, 3PHB i 15PHB w czasie inkubacji w wodzie w temperaturze 70°C

Dla wszystkich trzech folii masa badanych próbek zmniejszała się w sposób ciągły, choć dla folii 3PHB zjawisko to było obserwowane dopiero od 6 tygodnia inkubacji, dwa tygodnie później niż dla folii 300PLA i 15PHB. Pomimo tego zanik badanych próbek folii 300PLA, 3PHB i 15PHB nastąpił w tym samym czasie, w 28 tygodniu prowadzenia testu. Zaobserwowano więc, że przy dobrej mieszalności PLA i (R,S)-PHB (3 %mol  $\alpha$ -PHB w mieszance) proces degradacji rozpoczyna się później, jednak spowolnienie tego procesu obserwujemy jedynie na początkowym etapie degradacji.

Na Rysunkach 45 i 46 przedstawiono ubytki masy folii 3PHB i 15PHB w wybranych mediach w temperaturze 70°C.



Rysunek 45. Zmiany masy folii 3PHB w czasie inkubacji w wodzie i buforach w temperaturze 70°C



Rysunek 46. Zmiany masy folii 15PHB w czasie inkubacji w wodzie i buforach w temperaturze 70°C

Zaobserwowano, że najwcześniej ubytek masy wystąpił w czasie degradacji w buforze o pH 10. Spowodowane jest to łatwiejszą migracją produktów degradacji folii do środowiska degradacji o wyższym pH, przez co też próbka wcześniej uległa zanikowi, już w 16 tygodniu prowadzenia testu. Przy niskich wartościach pH dochodzi do zamknięcia porów, co prowadzi do wystąpienia efektu autokatalizy, a następnie dezintegracji próbki, której zanik obserwuje się dopiero w 24 tygodniu inkubacji.

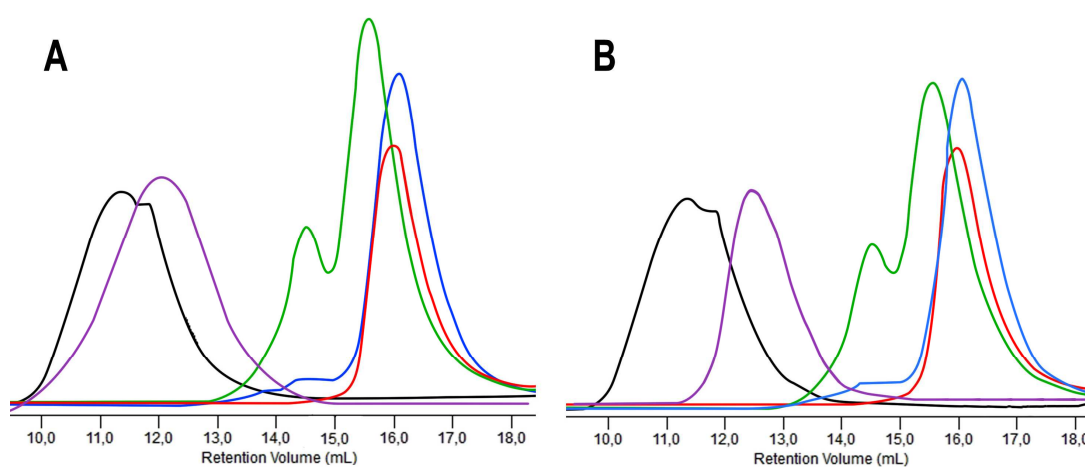


Koreluje to z danymi dotyczącymi zmian makroskopowych przedstawionymi w rozdziale 5.2.1.

Dla próbek degradowanych w parafinie nie zaobserwowano znacznych ubytków masy, jednak pozostałości medium znajdujące się na powierzchni próbek mogły nieznacznie wpływać na wyniki pomiarów. Z tego względu nie było możliwości wiarygodnego monitorowania zmian masy w czasie degradacji w parafinie.

#### 5.2.4. Zmiany masy molowej

Rysunek 47 przedstawia zmiany masy molowej dla folii 3PHB i 15PHB po 6 tygodniach degradacji w wodzie i buforach w temperaturze 70°C.



**Rysunek 47. Elugramy GPC dla próbek 3PHB (A) i 15PHB (B) przed i po 6 tygodniach inkubacji w wodzie, buforach i parafinie w temperaturze 70°C**

czarna linia – próbka przed inkubacją

fioletowa linia – parafina

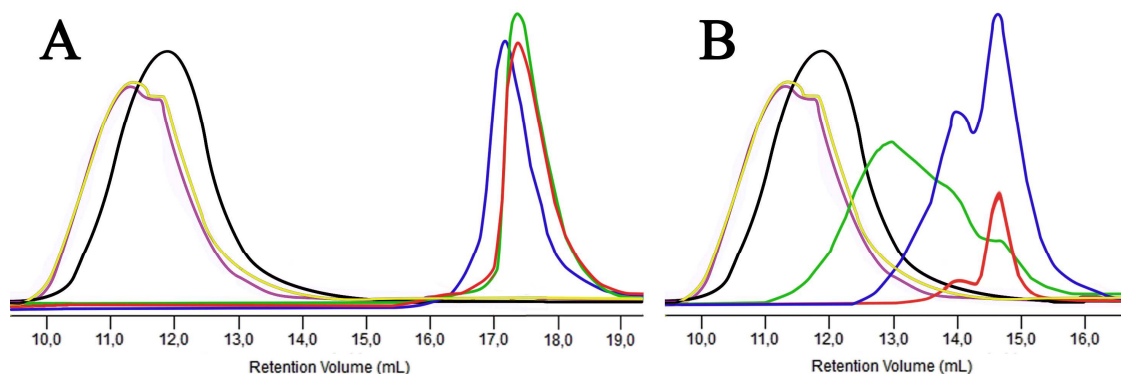
zielona linia – woda

czerwona linia – bufor pH 4

niebieska linia – bufor pH 10

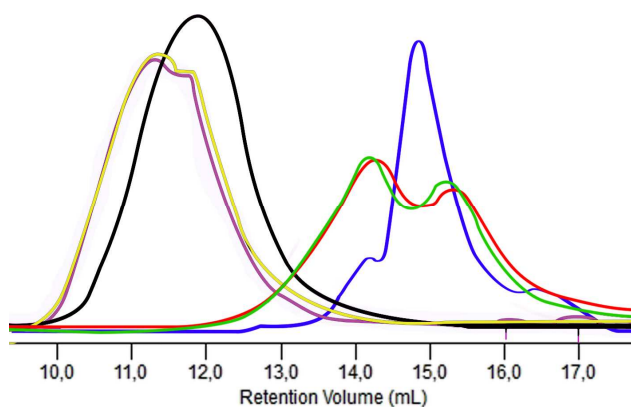
Po 6 tygodniach inkubacji folii 3PHB i 15PHB w wodzie, buforach i parafinie zaobserwowano obniżenie masy molowej, zależne od środowiska degradacji. Stwierdzono, że przesunięcia krzywych elucji w kierunku niższych mas molowych są porównywalne dla obu badanych folii. Zaobserwowany dwumodalny rozkład krzywych GPC próbek 3PHB, 15PHB degradowanych w wodzie jest charakterystyczny dla hydrolizy autokatalitycznej [208]. Podobny kształt krzywych zaobserwowano po 26 i 52 tygodniach inkubacji tych próbek w parafinie, co świadczy, podobnie jak w przypadku folii 300PLA, o zachodzeniu procesu autokatalizy.

Rysunek 48 przedstawia zmiany masy molowej dla folii 300PLA, 3PHB i 15PHB po 26 tygodniach degradacji w wodzie i w parafinie w temperaturze 70°C. Rysunek 49 przedstawia zmiany masy molowej dla folii 300PLA, 3PHB i 15PHB po 52 tygodniach degradacji w parafinie w temperaturze 70°C.



**Rysunek 48. Elugramy dla próbek 300PLA, 3PHB i 15PHB przed i po 26 tygodniach inkubacji w wodzie (A) i parafinie (B) w temperaturze 70°C**

czarna linia – próbka 300PLA przed inkubacją  
 żółta linia – próbka 3PHB przed inkubacją  
 fioletowa linia – próbka 15PHB przed inkubacją  
 niebieska linia – próbka 300PLA po inkubacji  
 zielona linia – próbka 3PHB po inkubacji  
 czerwona linia – próbka 15PHB po inkubacji

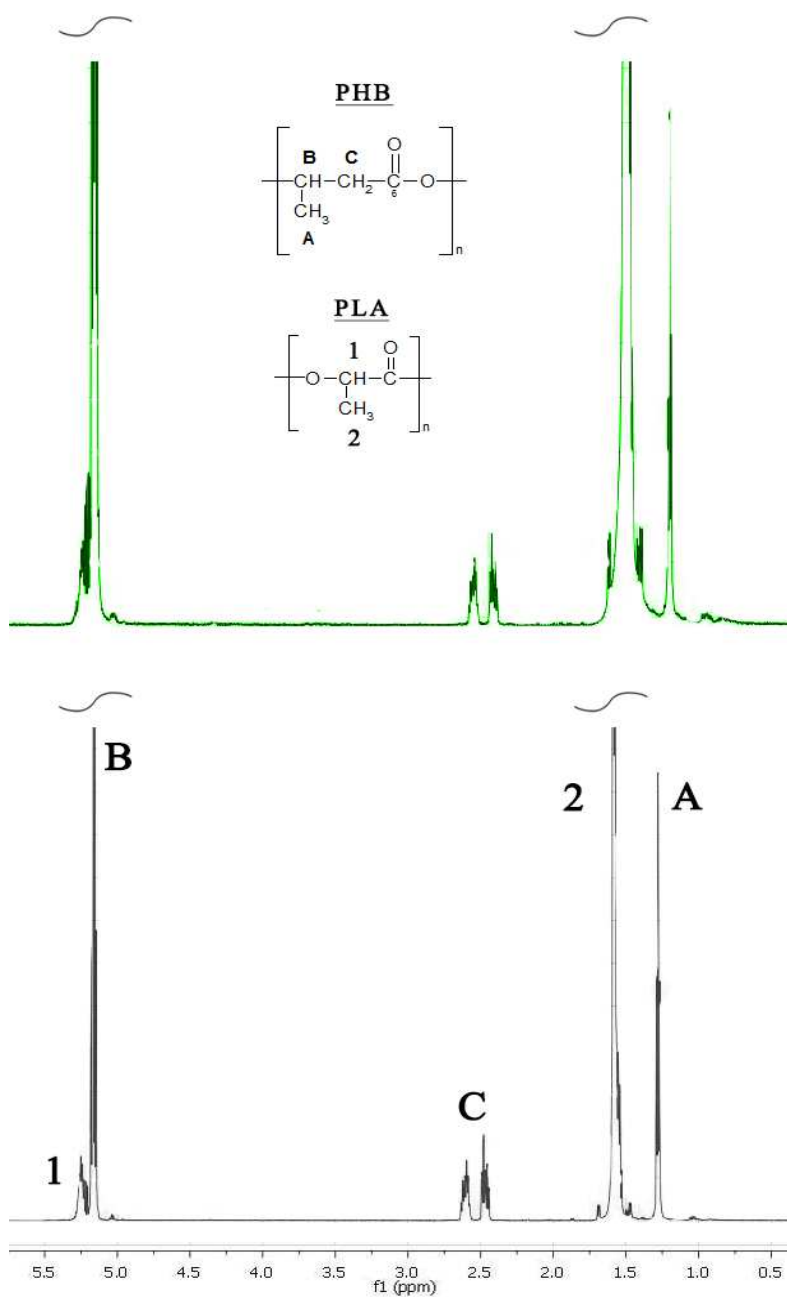


**Rysunek 49. Elugramy dla próbek 300PLA, 3PHB i 15PHB przed i po 52 tygodniach degradacji w parafinie w temperaturze 70°C**

czarna linia – próbka 300PLA przed inkubacją  
 żółta linia – próbka 3PHB przed inkubacją  
 fioletowa linia – próbka 15PHB przed inkubacją  
 niebieska linia – próbka 300PLA po inkubacji  
 zielona linia – próbka 3PHB po inkubacji  
 czerwona linia – próbka 15PHB po inkubacji

### 5.2.5. Zmiany składu molowego

Przy użyciu techniki  $^1\text{H}$  NMR wyznaczono zmiany składu molowego mieszanek polimerowych 3PHB i 15PHB po 52 tygodniach inkubacji w parafinie. Przykładowe widmo  $^1\text{H}$  NMR przed i po inkubacji w parafinie dla wybranej mieszanki przedstawia Rysunek 50.



Rysunek 50. Widma  $^1\text{H}$  NMR (rozszerzenie w zakresie 0,50 - 5,50 ppm) folii 15PHB przed (czarna linia) i po 52 tygodniach inkubacji w parafinie (zielona linia)

Na podstawie analizy widm  $^1\text{H}$  NMR dla folii 3PHB stwierdzono niewielkie zmiany w składzie molowym mieszanki, świadczące o szybszej degradacji składnika PLA (wzrost zawartości (R,S)-PHB z 3 do 6,5 %mol). Natomiast dla folii 15PHB stwierdzono degradację obu jej składników (zmniejszenie się zawartości (R,S)-PHB z 15 do 5,7 %mol).

### **5.2.6. Podsumowanie**

Wyniki przeprowadzonych analiz wskazują, że dominującym procesem w czasie degradacji abiotycznej folii PLA z (R,S)-PHB o zawartości (R,S)-PHB 3 i 15 %mol jest proces hydrolizy. W efekcie zachodzenia degradacji hydrolitycznej obserwujemy zmiany powierzchni badanych próbek aż do ich zaniku w mediach hydrofilowych. Stwierdzono, że mieszalność PLA z (R,S)-PHB jest ograniczona i jednorodną folię można otrzymać jedynie przy niskiej zawartości (R,S)-PHB w mieszance. Zaobserwowano również, że badane folie, otrzymane z mieszanek PLA i (R,S)-PHB, w parafinie degradują wolniej niż w wodzie.

## **5.3. Badania degradacji abiotycznej kształtek PBTA**

Wykonano badania degradacji abiotycznej znormalizowanych kształtek wykonanych z PBTA (nazwa handlowa Ecoflex<sup>®</sup> F Blend C1200), oznaczonych jako EF. Test prowadzono w wodzie i parafinie, w czasie 12 tygodni, zgodnie z wytycznymi dla testów kompatybilności [203] oraz w temperaturze 70°C, zgodnie z normą ISO [122]. W trakcie inkubacji dla badanych materiałów określono makro- i mikroskopowe zmiany powierzchni, zmiany masy i masy molowej oraz określono zmiany składu kopolimeru w trakcie testów.

### **5.3.1. Zmiany makroskopowe**

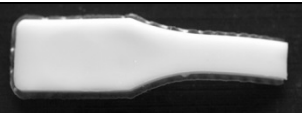
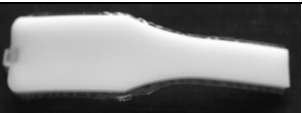

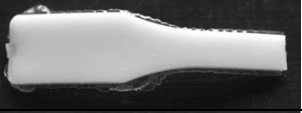
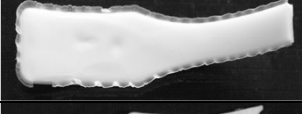


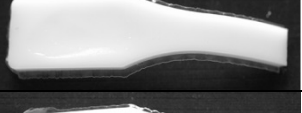

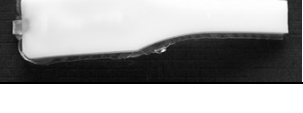
Będąca przedmiotem badań kształtka EF była gładka, mleczna i lekko błyszcząca (Rysunek 51).



Rysunek 51. Zdjęcie makroskopowe kształtki EF

Zmiany makroskopowe dla próbek EF po określonych czasach inkubacji w wodzie i parafinie przedstawia Tabela 11.

Tabela 11. Zmiany makroskopowe dla próbek EF po określonych czasach inkubacji w wodzie i parafinie w temperaturze 70°C

Czas inkubacji [tyg.]	Medium degradacyjne	
	woda	parafina
2		
4		
6		
8		
12		

W czasie degradacji stwierdzono pęknięcie i kruszenie się próbek w 8 tygodniu inkubacji w wodzie, natomiast dla próbek degradowanych w parafinie nie stwierdzono zmian makroskopowych ani dezintegracji.

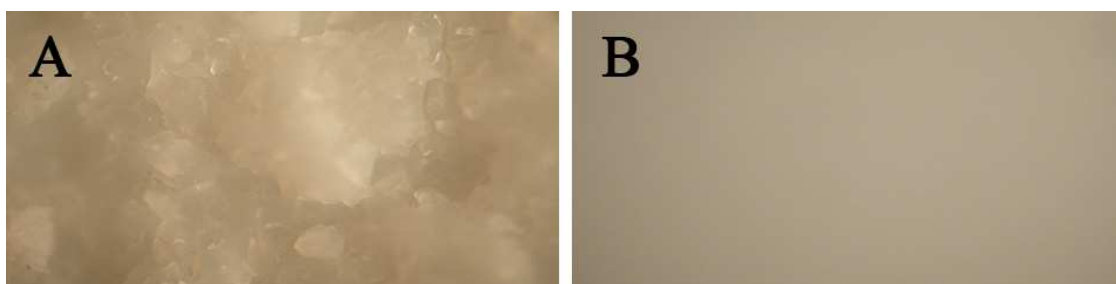
### 5.3.2. Zmiany mikroskopowe

Próbka EF obserwowana pod mikroskopem (pow. 100x) miała gładką i jednorodną powierzchnię (Rysunek 52).



**Rysunek 52. Zdjęcie mikroskopowe (pow. 100x) kształtki EF**

Zmiany mikroskopowe dla próbek EF po 12 tygodniach inkubacji w wodzie i parafinie przedstawia Rysunek 53.



**Rysunek 53. Zmiany mikroskopowe (pow. 100x) dla próbek EF po 12 tygodniach inkubacji w wodzie (A) i parafinie (B) w temperaturze 70°C**

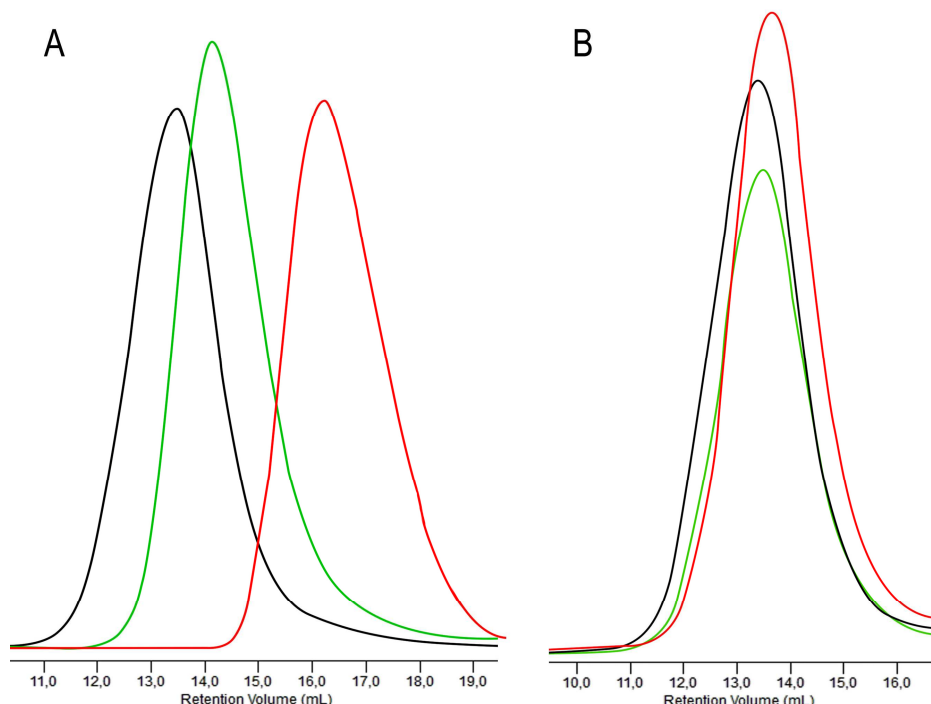
Stwierdzono brak zmian mikroskopowych dla próbki degradowanej w parafinie, powierzchnia pozostała gładka i jednorodna. Natomiast na powierzchni próbki inkubowanej w wodzie stwierdzono występowanie pęknięć, wżerów oraz łuszczenie i znaczne zwiększenie się szorstkości badanej próbki.

### **5.3.3. Zmiany masy**

Monitorowanie zmian masy próbek w czasie degradacji w wodzie w temperaturze 70°C wykazało, że ubytek masy następował systematycznie od 4 tygodnia inkubacji, jednak początkowo są to wartości niewielkie. Większy ubytek masy zaobserwowano w 8 tygodniu inkubacji, co koreluje ze zmianami makroskopowymi (Tabela 11). W czasie degradacji w parafinie nie stwierdzono ubytków masy badanych próbek, jednak pozostałości medium znajdujące się na powierzchni próbek mogły nieznacznie wpływać na wyniki pomiarów. Z tego względu nie było możliwości wiarygodnego monitorowania zmian masy w czasie degradacji w parafinie.

### 5.3.4. Zmiany masy molowej

Na Rysunku 54 przedstawiono przykładowe elugramy GPC obrazujące zmiany masy molowej dla próbek EF po określonych czasach inkubacji w wodzie i parafinie.



**Rysunek 54. Elugramy GPC dla próbek EF przed i w czasie inkubacji w wodzie (A) oraz parafinie (B) w temperaturze 70°C**  
czarna linia – próbka przed inkubacją  
zielona linia – 6 tygodni inkubacji  
czerwona linia – 12 tygodni inkubacji

Dla próbek EF inkubowanych w wodzie stwierdzono przesunięcie krzywych elucji w kierunku niższych wartości, co świadczy o obniżeniu mas molowych w wyniku zachodzenia degradacji badanych próbek. Natomiast dla próbek degradowanych w parafinie nie stwierdzono zmian masy molowej w trakcie inkubacji.

### 5.3.5. Zmiany składu molowego

Analiza widma  $^1\text{H}$  NMR kopolimeru PBTA wykazała obecność sygnałów odpowiadających protonom grup metylenowych ( $\delta = 4,44, 4,38, 4,15, 4,09, 2,33, 1,97, 1,87, 1,80, 1,69$  i  $1,66$  ppm) oraz protonom grupy metinowej ( $\delta = 8,10$  ppm). Grupy metylenowe tworzą sekwencje diad typu A-A, A-T, T-T, pochodzące od jednostek

alifatycznych, oznaczonych jako A (adypinian 1,4-butanodiolu) i/lub jednostek aromatycznych, oznaczonych jako T (tereftalan 1,4-butanodiolu), których strukturę przedstawiono schematycznie na Rysunku 55. [68]

Znając strukturę PBTA obliczono zmiany składu molowego badanego kopolimeru po 12 tygodniach inkubacji w wodzie i parafinie w oparciu o intensywność wybranych sygnałów przy przesunięciach  $\delta = 1,97, 1,87, 1,80, 1,69$  i  $1,66$  ppm, odpowiadających protonom grup metylenowych. Do obliczeń składu molowego kopolimeru korzystano z następujących równań [219]:

$$M_T = \frac{(a + b)}{(a + b + c + d)} \times 100$$

$$M_A = 100 - M_T$$

gdzie:

$M_A$  – ułamek molowy jednostek alifatycznych

$M_T$  – ułamek molowy jednostek aromatycznych

a – intensywność sygnału przy  $\delta = 1,97$  ppm

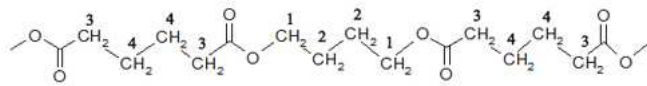
b – intensywność sygnału przy  $\delta = 1,87$  ppm

c – intensywność sygnału przy  $\delta = 1,80$  ppm

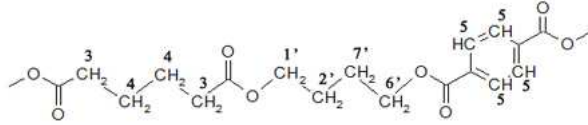
d – intensywność sygnału przy  $\delta = 1,66$  ppm



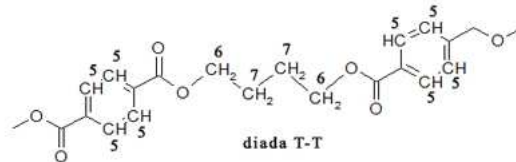
**PBTA:**



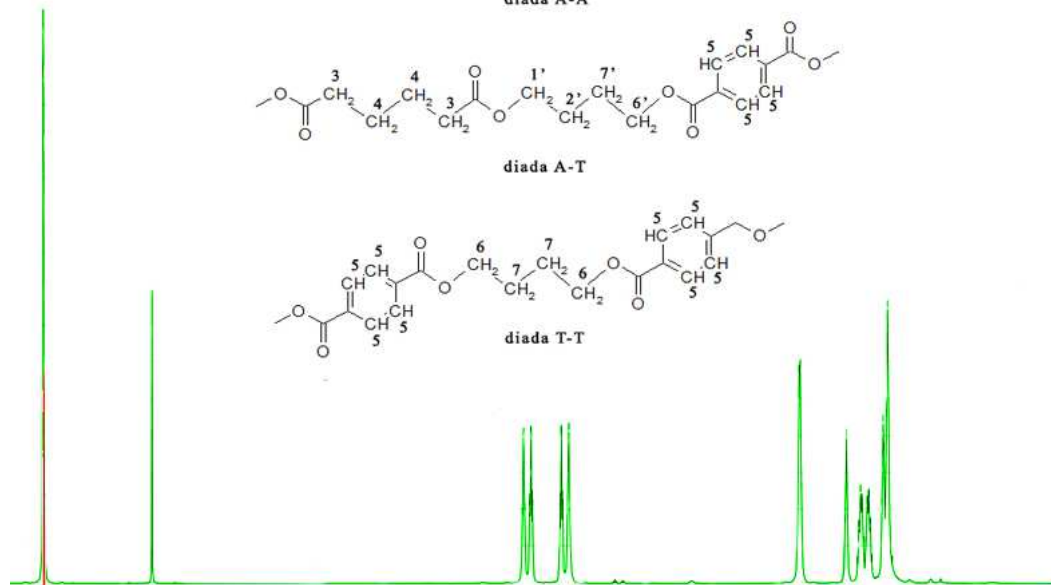
diada A-A



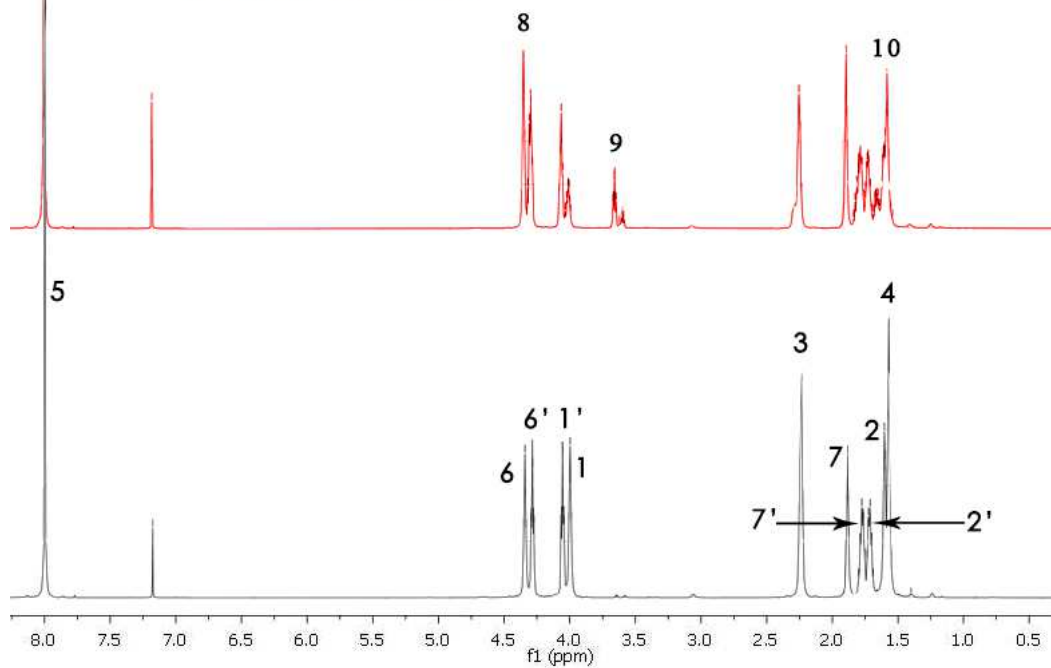
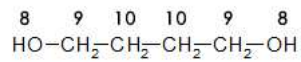
diada A-T



diada T-T



**1,4-butanodiol:**



Rysunek 55. Widma <sup>1</sup>H NMR (rozszerzenie w zakresie 0,50 - 8,00 ppm) próbek EF przed inkubacją i po 12 tygodniach inkubacji w wodzie i parafinie  
czarna linia – próbka przed inkubacją  
czerwona linia – inkubacja w wodzie  
zielona linia – inkubacja w parafinie

Nie obserwowano zmian składu molowego próbki EF inkubowanej w parafinie w badanym okresie czasu, natomiast skład próbki inkubowanej w wodzie uległ zmianie. Stwierdzono zwiększenie się udziału jednostek aromatycznych z 47 do 64 %mol, co może świadczyć o tym, że w pierwszej kolejności hydrolyzie ulegają diady alifatyczne. Na podstawie analizy porównawczej widm protonowych,  $^1\text{H}$  NMR, próbki EF przed i po 12 tygodniach inkubacji w wodzie stwierdzono pojawienie się sygnałów charakterystycznych dla 1,4-butaniodiolu ( $\delta = 1,75$  ppm, 3,7 ppm, 4,15 ppm), co potwierdza założoną sugestię.

### 5.3.6. Podsumowanie

Wyniki przeprowadzonych analiz wskazują, że dominującym procesem w czasie degradacji w wodzie kształtek wykonanych z PBTA jest proces hydrolyzy. Nie stwierdzono natomiast zachodzenia procesu degradacji badanych kształtek w kontakcie z parafiną.

## 5.4. *Badania degradacji abiotycznej kształtek PBTA z PLA*

Wykonano badania degradacji abiotycznej znormalizowanych kształtek wykonanych z mieszanki PBTA z PLA (nazwa handlowa Ecovio<sup>®</sup> F Mulch C2311), oznaczonych jako EV. Test prowadzono w wodzie i parafinie w temperaturze 70°C, zgodnie z normą ISO [122], w czasie 12 tygodni, zgodnie z wytycznymi dla testów kompatybilności [203]. W trakcie inkubacji dla badanych materiałów określono makro- i mikroskopowe zmiany powierzchni, zmiany masy i masy molowej oraz określono zmiany składu badanych polimerów w trakcie testów.

### 5.4.1. Zmiany makroskopowe

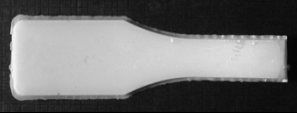









Będąca przedmiotem badań kształtka EV była gładka, mleczna i lekko błyszcząca (Rysunek 56).



Rysunek 56. Zdjęcie makroskopowe kształtki EV

Zmiany makroskopowe dla próbek EV po określonych czasach inkubacji w wodzie i parafinie przedstawia Tabela 12.

**Tabela 12. Zmiany makroskopowe dla próbek EV po określonych czasach inkubacji w wodzie i parafinie w temperaturze 70°C**

Czas inkubacji [tyg.]	Medium degradacyjne	
	woda	parafina
2		
4		
6		
8		
12		

W czasie inkubacji stwierdzono pękanie powierzchni próbek w 6 tygodniu degradacji w wodzie oraz rozpad próbki w 8 tygodniu testu, natomiast dla próbek degradowanych w parafinie nie stwierdzono zmian makroskopowych ani ich dezintegracji w czasie 12 tygodni prowadzenia testu.

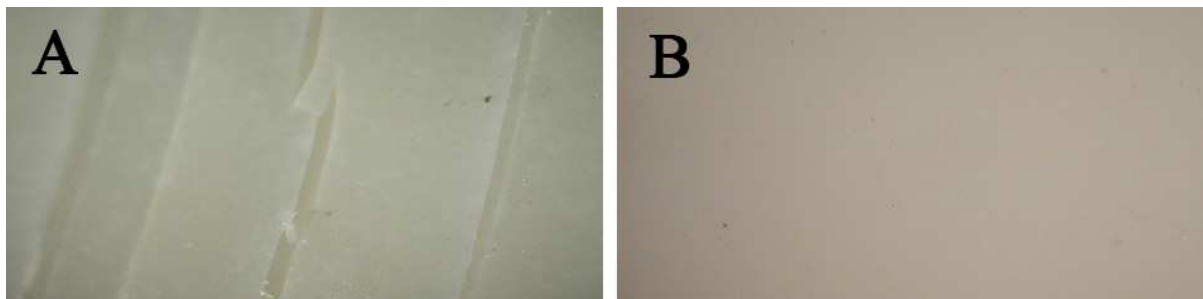
#### 5.4.2. Zmiany mikroskopowe

Próbka EV obserwowana pod mikroskopem (pow. 100x) miała gładką i jednorodną powierzchnię (Rysunek 57).



**Rysunek 57. Zdjęcie mikroskopowe (pow. 100x) kształtki EV**

Zmiany mikroskopowe dla próbek EV po 12 tygodniach inkubacji w wodzie i parafinie przedstawia Rysunek 58.

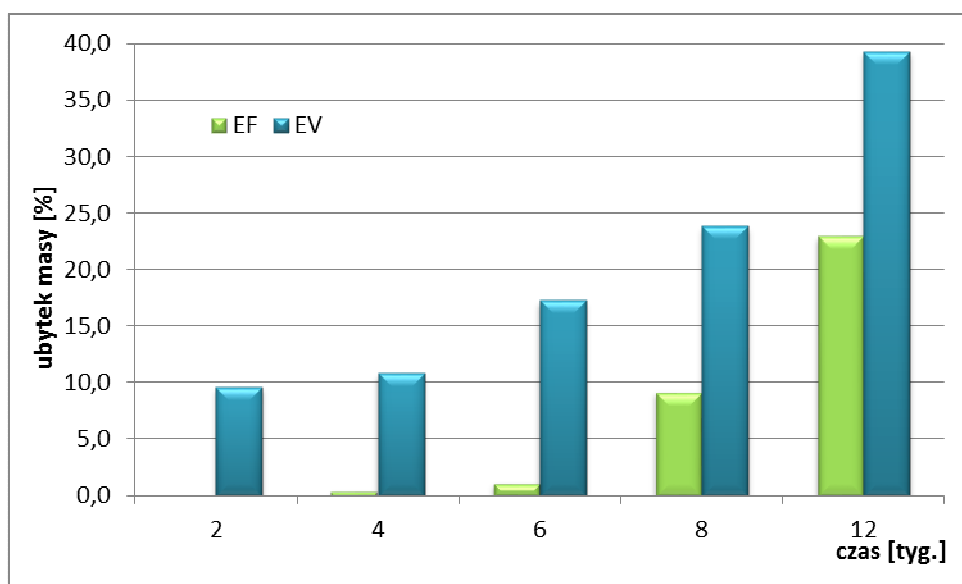


**Rysunek 58. Zmiany mikroskopowe dla próbek EV po 12 tygodniach inkubacji w wodzie i parafinie w temperaturze 70°C**

Stwierdzono brak zmian mikroskopowych dla próbki degradowanej w parafinie, powierzchnia pozostała gładka i jednorodna. Natomiast na powierzchni próbki inkubowanej w wodzie stwierdzono występowanie licznych pęknięć, szczelin i przełomów.

### 5.4.3. Zmiany masy

Procentowy ubytek masy próbek EF i EV w czasie degradacji w wodzie przedstawia porównawczo Rysunek 59.

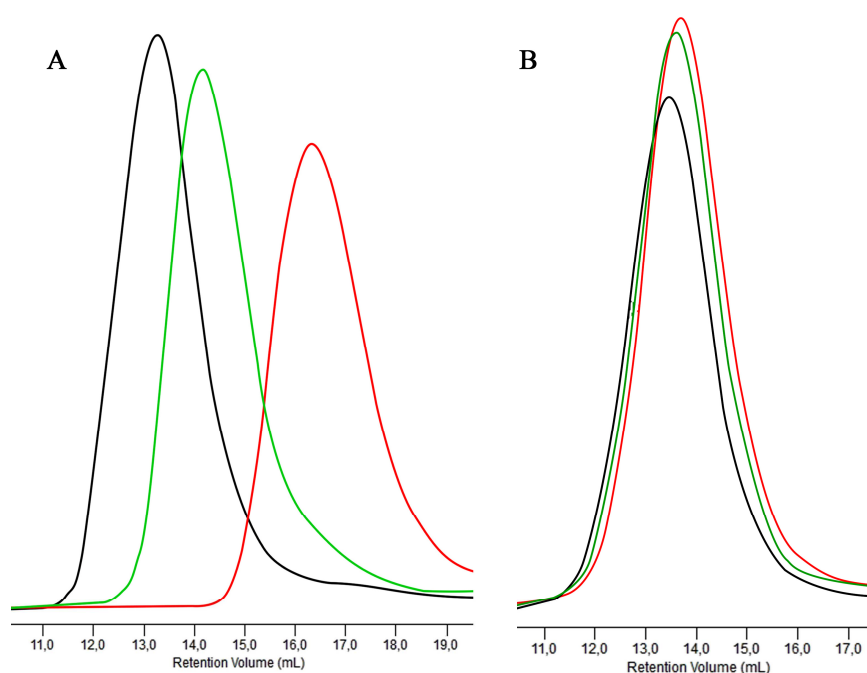


**Rysunek 59. Zmiany masy EF i EV w czasie inkubacji w wodzie w temperaturze 70°C**

Monitorowanie zmian masy próbek w czasie degradacji w wodzie w temperaturze 70°C wykazało, że ubytek masy następował systematycznie od początku prowadzenia inkubacji, osiągając w 12 tygodniu testu wartość 39% dla kształtki EV w porównaniu z wartością 23% dla kształtki EF. Natomiast w czasie degradacji w parafinie nie stwierdzono zmian masy badanych próbek.

#### 5.4.4. Zmiany masy molowej

Na Rysunku 60 przedstawiono przykładowe elugramy obrazujące zmiany masy molowej dla próbek EV po określonych czasach inkubacji w wodzie i parafinie.

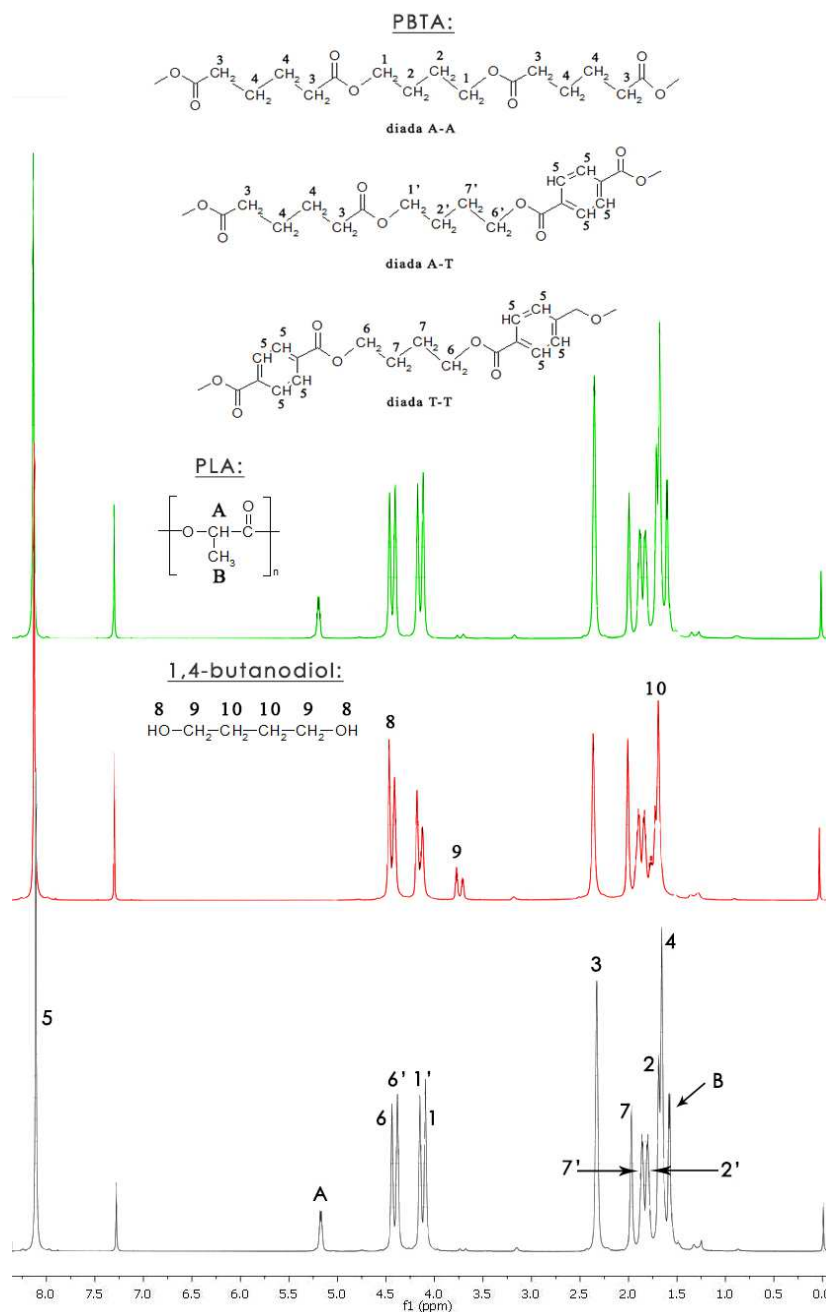


**Rysunek 60. Elugramy GPC dla próbek EV przed i w czasie inkubacji w wodzie (A) oraz parafinie (B)**  
czarna linia – próbka przed inkubacją  
zielona linia – 6 tygodni inkubacji  
czerwona linia – 12 tygodni inkubacji

Dla próbek EV inkubowanych w wodzie stwierdzono przesunięcie krzywych elucji w kierunku niższych wartości, co świadczy o obniżeniu mas molowych w wyniku zachodzenia degradacji badanych próbek. Natomiast dla próbek degradowanych w parafinie nie stwierdzono zmian masy molowej w trakcie inkubacji.

### 5.4.5. Zmiany składu molowego

Przy użyciu techniki  $^1\text{H}$  NMR wyznaczono zmiany składu molowego mieszanki polimerowej EV oraz zmiany składu molowego kopolimeru PBTA wchodzącego w jej skład po 12 tygodniach inkubacji w wodzie i parafinie (Rysunek 61).



Rysunek 61. Widma  $^1\text{H}$  NMR (rozszerzenie w zakresie 1,00 - 8,00 ppm) próbek EV przed degradacją i po 12 tygodniach inkubacji w wodzie i parafinie  
czarna linia – próbka przed inkubacją  
czerwona linia – inkubacja w wodzie  
zielona linia – inkubacja w parafinie

Nie stwierdzono zmian składu molowego próbki EV inkubowanej w parafinie w badanym okresie czasu, natomiast skład próbki inkubowanej w wodzie uległ zmianie. Stwierdzono zwiększenie się udziału monomerów aromatycznych z 47 do 57 %mol, co może świadczyć o tym, że w pierwszej kolejności hydrolizie ulegają segmenty alifatyczne. Na podstawie analizy porównawczej widm protonowych,  $^1\text{H}$  NMR, próbki EV przed i po 12 tygodniach inkubacji w wodzie stwierdzono zmianę w obszarze sygnałów charakterystycznych dla 1,4-butaniodiolu ( $\delta = 1,75$  ppm, 3,7 ppm, 4,15 ppm). Ponadto zaobserwowany zanik sygnałów odpowiadających protonom drugiego składnika mieszanki, PLA (grupy metylowej przy  $\delta = 1,5$  oraz grupy metinowej przy  $\delta = 5,2$ ) przy jednoczesnym braku sygnałów odpowiadających protonom oligomerom kwasu mlekowego może świadczyć, że powstające oligomery uwalniane są do środowiska degradacji.

#### **5.4.6. Podsumowanie**

Wyniki przeprowadzonych analiz wskazują, że w czasie degradacji w wodzie kształtek wykonanych z mieszanki polimerowej PBTA z PLA dominującym procesem jest hydroliza. Zawartość PLA w mieszance polimerowej PBTA z PLA na poziomie 12 %mol przyspieszyła proces jej degradacji w wodzie w porównaniu z kształtkami wykonanymi z PBTA. Nie stwierdzono natomiast zachodzenia procesu degradacji badanych kształtek w kontakcie z parafiną. Zatem dodatek PLA nie spowodował istotnych zmian w trakcie procesu inkubacji badanych kształtek wobec parafiny. Zarówno kształtki wykonane z PBTA jak i z mieszanki PBTA z PLA nie ulegają degradacji w kontakcie z parafiną. Można, zatem wnioskować, że mieszanki polimerowe PBTA z PLA będą stabilne w stosunku do wyrobów kosmetycznych zawierających parafinę w dłuższym okresie użytkowania.

### ***5.5. Badania właściwości użytkowych wyrobu wykonanego z folii PBTA z PLA***

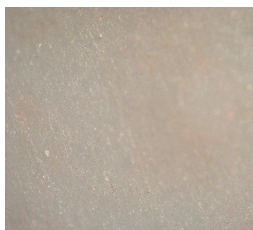
#### **5.5.1. Charakterystyka wyrobu wykonanego z folii PBTA z PLA**

Będąca przedmiotem badań folia PBTA z PLA, oznaczona jako EV/F, była gładka, mleczna i lekko błyszcząca (Rysunek 62).



**Rysunek 62. Zdjęcie makroskopowe folii EV/F**

Próbka EV/F obserwowana pod mikroskopem (pow. 100x) miała jednorodną powierzchnię (Rysunek 63).



**Rysunek 63. Zdjęcie mikroskopowe (pow. 100x) folii EV/F**

### **5.5.2. Test kompatybilności wyrobu wykonanego z folii PBTA z PLA**

Test kompatybilności przeprowadzono dla folii PBTA z PLA (nazwa handlowa Ecovio<sup>®</sup> F Mulch C2311) o grubości 80  $\mu\text{m}$ , oznaczonej jako EV/F. Do testów użyto jonowego środka powierzchniowo czynnego. Temperatura testu wynosiła 20°C [202] (jako próba kontrolna) oraz 35°C i 45°C, według wytycznych przeprowadzania testów kompatybilności [203].

Oceniano zmiany w badanym materiale opakowaniowym oraz zmiany w wybranej masie kosmetycznej.

Kryteria oceny materiału opakowaniowego obejmowały:

- wygląd (uszkodzenia opakowania):
  - deformacje (spuchnięcia, wklęsnięcia),
  - szczelność (ubytek masy w czasie trwania testu);
- kolor (zmiany zabarwienia);
- zapach (zmiany zapachu).

Kryteria oceny masy kosmetycznej obejmowały:

- wygląd (zmiany konsystencji, gęstości, pojawienie się grudek, rozwarstwień);
- kolor (zmiany zabarwienia);
- zapach (zmiany zapachu).



Badany materiał został oceniony według klasyfikacji zawierającej trzy możliwe wyniki:







- kompatybilne – para masa/opakowanie po przetestowaniu spełnia wymagania niezbędne do wdrożenia produktu;
- niekompatybilne – para masa/opakowanie po przetestowaniu spełnia wymagań niezbędnych do wdrożenia produktu;
- trudne do sklasyfikowania – wyniki testów ruźne do jednoznacznego sklasyfikowania, wymagają powtórnych testów lub dodatkowych badań.

Dodatkowo określono zmiany masy, masy molowej oraz składu molowego badanych próbek w trakcie prowadzenia testu.

### 5.5.3. Zmiany makroskopowe

Zmiany makroskopowe dla próbek EV/F po określonych czasach inkubacji w masie kosmetycznej przedstawia Tabela 13.

**Tabela 13. Zmiany makroskopowe dla próbek EV/F po określonych czasach inkubacji w badanych temperaturach testu kompatybilności**







Czas inkubacji [tyg.]	Temperatura testu		
	20°C	35°C	45°C
2			
12			

W czasie prowadzenia testu nie stwierdzono zmian makroskopowych próbek we wszystkich badanych temperaturach. Nie zaobserwowano mętnienia, pękania, kruszenia się, ani naruszenia ciągłości próbek, nie stwierdzono ich dezintegracji.

#### 5.5.4. Zmiany mikroskopowe

Zmiany mikroskopowe dla próbek EV/F po określonych czasach inkubacji w masie kosmetycznej przedstawia Tabela 14.

Tabela 14. Zmiany mikroskopowe (pow. 100x) dla próbek EV/F po określonych czasach inkubacji w badanych temperaturach testu kompatybilności

Czas inkubacji [tyg.]	Temperatura testu		
	20°C	35°C	45°C
2			
12			

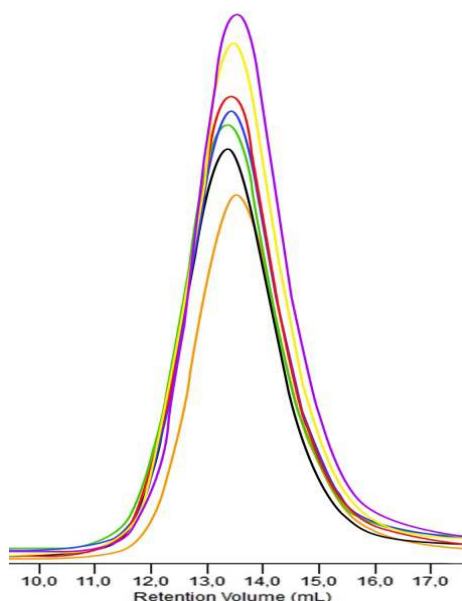
W czasie prowadzenia testu nie stwierdzono zmian mikroskopowych próbek we wszystkich badanych temperaturach.

#### 5.5.5. Zmiany masy

W czasie prowadzenia testów nie stwierdzono ubytków masy próbek EV/F we wszystkich badanych temperaturach.

#### 5.5.6. Zmiany masy molowej

Na Rysunku 64 przedstawiono przykładowe elugramy obrazujące zmiany masy molowej dla próbek EV/F w czasie testu kompatybilności w temperaturze 45°C w masie kosmetycznej.



**Rysunek 64. Elugramy GPC dla próbek EV/F przed w czasie testu kompatybilności w temperaturze 45°C**

czarna linia – próbka przed inkubacją  
 zielona linia – 2 tygodnie inkubacji  
 czerwona linia – 4 tygodnie inkubacji  
 niebieska linia – 6 tygodnie inkubacji  
 żółta linia – 8 tygodnie inkubacji  
 pomarańczowa linia – 10 tygodni inkubacji  
 fioletowa linia – 12 tygodni inkubacji

Na podstawie analizy uzyskanych wyników w czasie prowadzenia testu nie stwierdzono zmian masy molowej masy próbek EV/F we wszystkich badanych temperaturach.

### 5.5.7. Zmiany składu molowego

Przy użyciu techniki  $^1\text{H}$  NMR wyznaczono skład molowy próbek EV/F po 12 tygodniach prowadzenia testów kompatybilności i stwierdzono brak zmian w składzie badanej mieszanki w badanych temperaturach.

### 5.5.8. Podsumowanie

W wyniku przeprowadzonych analiz nie stwierdzono zachodzenia procesu degradacji folii PBTA z PLA w okresie 12 tygodni inkubacji z wybranym wyrobem kosmetycznym (jonowy środek powierzchniowo czynny). Ponadto, po przeprowadzeniu testu kompatybilności zarówno masa kosmetyczna, jak i materiał opakowaniowy

pozytywnie przeszły test zapachu, wyglądu oraz kontrolę koloru. Nie stwierdzono zmian ani w masie kosmetycznej, ani w folii PBTA z PLA. Badana mieszanka jest zatem stabilna w stosunku do wybranej masy kosmetycznej – jonowego środka powierzchniowo czynnego.

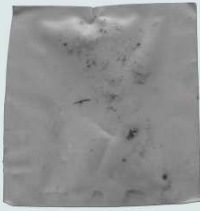



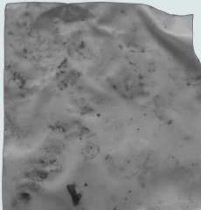
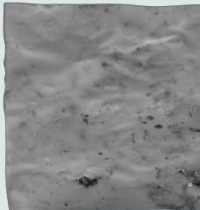
## **5.6. Kompostowanie przemysłowe wyrobu wykonanego z folii PBTA z PLA**

Kompostowanie przemysłowe przeprowadzono dla folii wykonanej z mieszanki polimerowej PBTA z PLA (nazwa handlowa Ecovio® F Mulch C2311), oznaczonej jako EV/F o grubości 80 µm. Do testów użyto folii czystej oraz folii pokrytej masą kosmetyczną (jonowy środek powierzchniowo czynny). Test prowadzono przez 21 dni w jednym z tuneli systemu Biodegma. W trakcie inkubacji dla badanych materiałów określono makro- i mikroskopowe zmiany powierzchni, zmiany masy i masy molowej oraz określono zmiany składu badanych polimerów w trakcie testów.

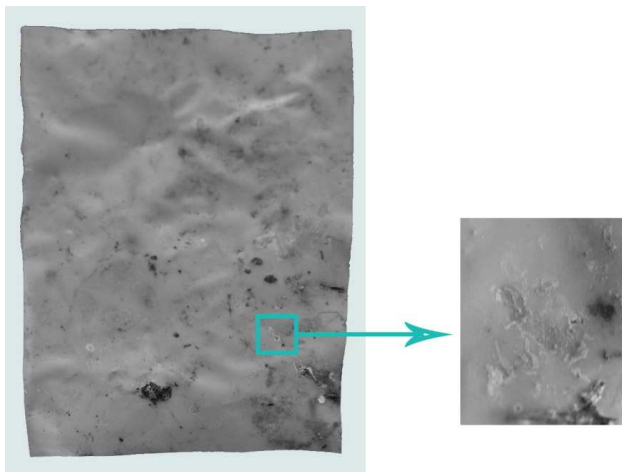
### **5.6.1. Zmiany makroskopowe**

Zmiany makroskopowe dla próbek EV/F czystych i pokrytych pozostałością masy kosmetycznej po określonych czasach procesu kompostowania przedstawia Tabela 16.

**Tabela 15. Zmiany makroskopowe dla próbek EV/F po określonych czasach kompostowania w systemie Biodegma**

Rodzaj próbki	Czas kompostowania [tyg.]		
	1	2	3
Czysta			
Z pozostałością masy kosmetycznej			

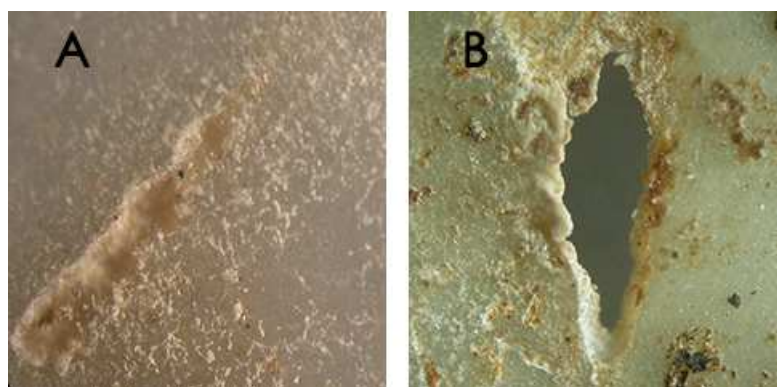
Stwierdzono zachodzenie zmian na powierzchni badanych próbek już od pierwszego tygodnia prowadzenia testów. Zmiany te występują tylko miejscowo, na niewielkim obszarze powierzchni badanych próbek (Rysunek 65).



**Rysunek 65. Zmiany makroskopowe widoczne na powierzchni próbki EV/F z pozostałością masy kosmetycznej po 3 tygodniach kompostowania w systemie Biodegma**

### 5.6.2. Zmiany mikroskopowe

Zaobserwowane miejscowe zmiany powierzchni próbek folii EF/V zobrazowano następnie za pomocą mikroskopu optycznego. Rysunek 66 przedstawia obraz mikroskopowy folii EF/V czystej i pokrytej pozostałością masy kosmetycznej, po 3 tygodniach prowadzenia procesu.



**Rysunek 66. Obraz mikroskopowy (pow. 100x) dla próbek EV/F po 3 tygodniach kompostowania w systemie Biodegma:  
A – próbka czysta, B – próbka z pozostałością masy kosmetycznej**

W trakcie procesu stwierdzono zatem zachodzenie zmian na powierzchni badanych próbek zarówno w skali makro- jak i mikroskopowej. Zaobserwowano

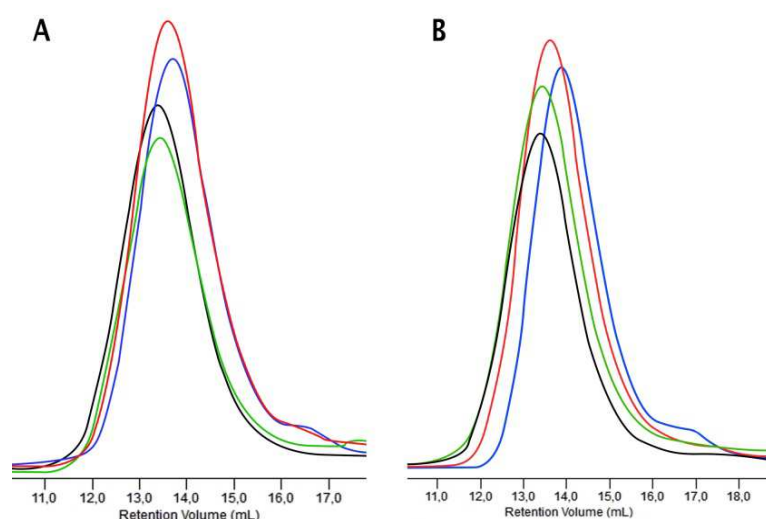
nieliczne rysy, pęknięcia i nierówności oraz wżery występujące na powierzchni zarówno próbek czystych, jak i pokrytych pozostałością masy kosmetycznej.

### 5.6.3. Zmiany masy

Ze względu na obecność na powierzchni próbek trudno usuwalnych pozostałości kompostu, nie było możliwości wiarygodnego monitorowania zmian masy w czasie procesu kompostowania, w związku z czym nie prowadzono pomiarów zmian masy próbek degradowanych w systemie Biodegma.

### 5.6.4. Zmiany masy molowej

Na Rysunku 67 przedstawiono elugramy obrazujące zmiany masy molowej dla próbek EV/F czystych i pokrytych pozostałością masy kosmetycznej po określonych czasach prowadzenia testu.

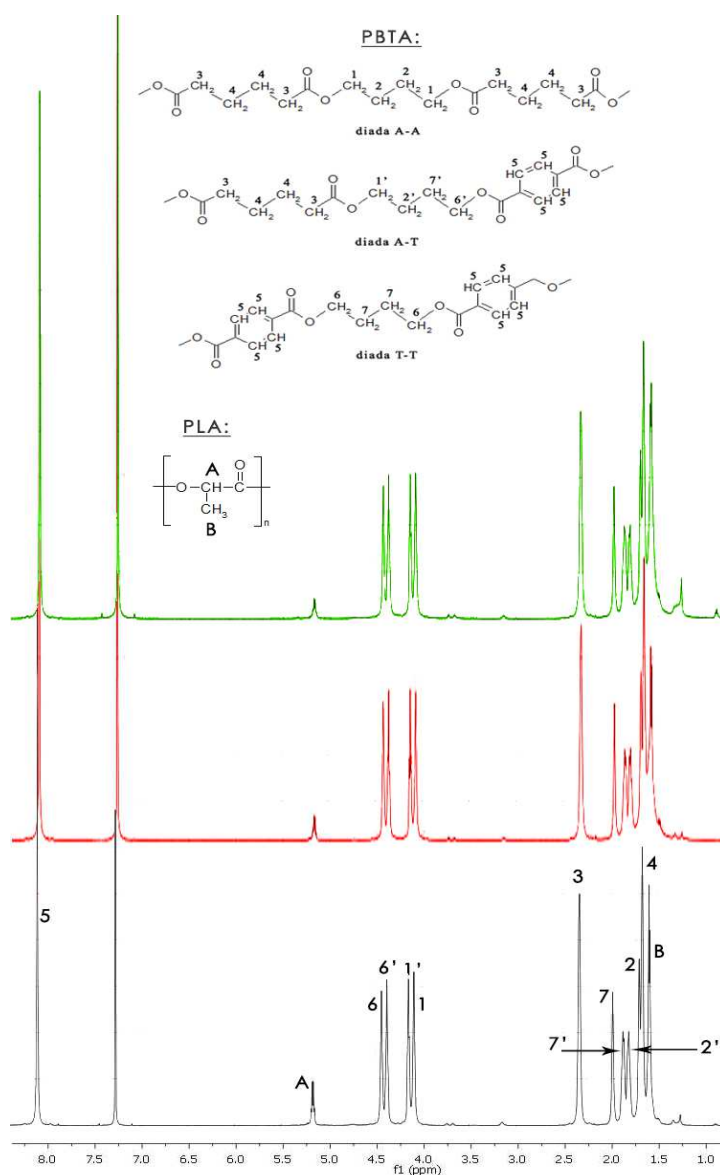


**Rysunek 67. Elugramy GPC dla próbek EV/F przed i po określonych czasach kompostowania w systemie Biodegma: A – próbki czyste, B – próbki z pozostałością masy kosmetycznej**  
czarna linia – próbka przed kompostowaniem  
zielona linia – 1 tydzień kompostowania  
czerwona linia – 2 tygodnie kompostowania  
niebieska linia – 3 tygodnie kompostowania

W czasie prowadzenia procesu kompostowania zanotowano niewielkie spadki mas molowych badanych próbek, zarówno dla próbek czystych, jak i pokrytych pozostałością masy kosmetycznej, co wskazuje na występowanie degradacji hydrolitycznej w trakcie prowadzenia testu.

### 5.6.5. Zmiany składu molowego

Po 12 tygodniach kompostowania w systemie Biodegma, przy użyciu techniki  $^1\text{H}$  NMR, wyznaczono zmiany składu molowego mieszanki PBTA z PLA oraz zmiany składu molowego kopolimeru PBTA, będącego jej głównym składnikiem (Rysunek 68). Stwierdzono niewielkie zmiany w składzie mieszanki EV/F w czasie prowadzenia testu – zmniejszenie się udziału molowego składnika PLA w badanej mieszance. Natomiast skład molowy kopolimeru nie uległ zmianie.



Rysunek 68. Widma  $^1\text{H}$  NMR (rozszerzenie w zakresie 1,00 - 8,00 ppm) próbek EV/F przed degradacją i po 21 dniach kompostowania w systemie Biodegma  
czarna linia – próbka przed kompostowaniem  
czerwona linia – próbka czysta  
zielona linia – próbka z pozostałością masy kosmetycznej

### **5.6.6. Podsumowanie**

Przeprowadzone badania kompostowania w systemie Biodegma wyrobu wykonanego z folii PBTA z PLA świadczą o pewnym wpływie masy kosmetycznej (jonowego środka powierzchniowo czynnego) na zachodzący proces. Stwierdzono, że obecność pozostałości gotowej masy kosmetycznej na powierzchni badanej folii powoduje miejscowe zmiany w postaci wżerów i pęknięć. Może to wynikać z zasadowego odczynu masy kosmetycznej, która w wilgotnym środowisku kompostu przemysłowego może indukować hydrolizę zasadową.



## **Wnioski końcowe**

Niniejsza praca wpisuje się w tematykę badań nad poliestrami biodegradowalnymi, prowadzonych w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze. Zastosowanie takich materiałów w produkcji opakowań kosmetyków ma na celu zmniejszenie problemów związanych z utylizacją odpadów opakowaniowych.

W pracy przedstawiono wyniki badań wzajemnych oddziaływań pomiędzy biodegradowalnymi materiałami polimerowymi a składnikami mas kosmetycznych (woda, etanol, glikol propylenowy, gliceryna i parafina) oraz gotowym wyrobem kosmetycznym (jonowy środek powierzchniowo czynny), a także określono, czy oddziaływania te mogą wpływać na właściwości użytkowe opakowania w założonym okresie czasu. Przeprowadzono ponadto badania procesu kompostowania przemysłowego wyrobu wykonanego z folii PBTA z PLA, celem wykazania jego przydatności do recyklingu organicznego.

Wyniki badań, stanowiące przedmiot rozprawy doktorskiej, doprowadziły do wniosków o charakterze nowości naukowej. **Oryginalnym, nie opisanym uprzednio rezultatem badań jest wykazanie, że w trakcie procesu degradacji abiotycznej folii z PLA efekt autokatalityczny obserwuje się w środowisku hydrofobowym (parafina) niezależnie od grubości badanej folii.**

Ponadto wyniki badań, będące przedmiotem niniejszej pracy, pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków szczegółowych:

1. Wyniki przeprowadzonych badań (zmiany makro- i mikroskopowe, GPC, NMR, ESI-MS, DSC) wskazują, że dominującym procesem w czasie degradacji folii PLA o grubości 40  $\mu\text{m}$  w wybranych buforach, wodzie oraz parafinie jest proces hydrolizy.
2. Zbadano wpływ grubości folii PLA na przebieg procesu hydrolizy abiotycznej w wodzie. Efekt autokatalityczny zaobserwowano podczas inkubacji w wodzie dla folii o grubości 300  $\mu\text{m}$ . Natomiast w przypadku folii o grubości 40  $\mu\text{m}$  efektu tego nie obserwowano, co jest zgodne z badaniami przeprowadzonymi uprzednio przez Verta i wsp. [108].

3. Inkubacja folii PLA o grubości 40  $\mu\text{m}$  w wybranych mediach kosmetycznych w różnych temperaturach (37°C i 70°C) potwierdziła wpływ temperatury na przebieg procesu degradacji. Podczas degradacji w niższej temperaturze (37°C) stwierdzono późniejsze powstawanie pustych struktur, takich jak pory i wgłębienia, co powodowało wolniejszą rozpuszczalność niskocząsteczkowych produktów degradacji. W czasie inkubacji folii PLA w temperaturze 70°C zaobserwowano wzrost stopnia krystaliczności próbek, co świadczy o tym, że degradacja w mediach kosmetycznych zachodzi w sposób uprzywilejowany w obszarach amorficznych. Otrzymane wyniki badań korelują z danymi literaturowym [123,132,124].
4. Wprowadzenie (R,S)-PHB w ilości do 15 %mol do matrycy PLA nie wpłynęło w istotny sposób na przebieg procesu degradacji folii zarówno w wodzie, jak i w parafinie.
5. Zawartość 12 %mol PLA w mieszance polimerowej z PBTA przyspiesza proces degradacji w wodzie. Jednocześnie nie stwierdzono przebiegu procesu degradacji badanej mieszanki w parafinie. Można zatem przyjąć, że mieszanka PBTA z PLA w dłuższym okresie użytkowania będzie stabilna w stosunku do wyrobów kosmetycznych zawierających parafinę.
6. Test kompatybilności folii wykonanej z mieszanki PBTA z PLA przeprowadzony w okresie 12 tygodni z wybranym wyrobem kosmetycznym (jonowy środek powierzchniowo czynny) wykazał, że mieszanka jest stabilna w stosunku do badanego wyrobu kosmetycznego.
7. Badania degradacji folii wykonanej z mieszanki PBTA z PLA w warunkach kompostowania przemysłowego w systemie Biodegma wykazały, że szybciej degraduje folia z pozostałością jonowego środka powierzchniowo czynnego, niż folia, która nie miała kontaktu z wyrobem kosmetycznym.

## Wykaz najczęściej stosowanych skrótów

<b>PE</b>	polietylen
<b>PP</b>	polipropylen
<b>PET</b>	poli(tereftalan etylenu)
<b>PS</b>	polistyren
<b>PW</b>	poliwęglan
<b>PCW</b>	poli(chlorek winylu)
<b>PLA</b>	polilaktyd
<b>PHA</b>	poli(hydroksyalkanian)
<b>PBS</b>	poli(bursztynian butylenu)
<b>PBSA</b>	poli(bursztynian- <i>ko</i> -adypinian butylenu)
<b>PBST</b>	poli(bursztynian-1,4-butylenu- <i>ko</i> -tereftalan-1,4-butylenu)
<b>PCL</b>	poli( $\epsilon$ -kaprolakton)
<b>PBTA</b>	poli(adypinian-1,4-butylenu- <i>ko</i> -tereftalan-1,4-butylenu)
<b>(R,S)-PHB</b>	poli[(R,S)-3-hydroksymaślan]
<b>HDPE</b>	polietylen o dużej gęstości
<b>LDPE</b>	polietylen o małej gęstości
<b>PHB</b>	poli(hydroksymaślan)
<b>PHBV</b>	poli(3-hydroksymaślan- <i>ko</i> -3-hydroksywalerian)
<b>PHH</b>	poli(hydroksyheksanian)
<b>HBA</b>	kwas (R)-3-hydroksymasłowy
<b>CoA</b>	koenzym A
<b>(S)-BL</b>	(S)- $\beta$ -butyrolakton
<b>HV</b>	kwas (R)-3-hydroksywalerianowy
<b>PGLA</b>	laktyd- <i>ko</i> -glikolid
<b>CTA</b>	trioctan celulozy
<b>PBT</b>	poli(tereftalan butylenu)
<b>PLLA</b>	odmiana stereoizomeryczna PLA – enancjomer L
<b>PDLA</b>	odmiana stereoizomeryczna PLA – enancjomer D
<b>PDLLA</b>	odmiana stereoizomeryczna PLA o bezładnym rozkładzie jednostek L i D w łańcuchu polimerowym

**40PLA** folia PLA o grubości 40  $\mu\text{m}$

**300PLA** folia PLA o grubości 300  $\mu\text{m}$

**3PHB** folia PLA z (R,S)-PHB o zawartości (R,S)-PHB 3 %mol o grubości 300  $\mu\text{m}$

**15PHB** folia PLA z (R,S)-PHB o zawartości (R,S)-PHB 15 %mol o grubości 300  $\mu\text{m}$

**EF** kształtka PBTA (Ecoflex<sup>®</sup> F Blend C1200) o grubości 1,5 mm

**EV** kształtka PBTA z PLA (Ecovio<sup>®</sup> F Mulch C2311) o zawartości PLA 12 %mol o grubości 1,5 mm

**EV/F** wyrób wykonany z folii PBTA z PLA (Ecovio<sup>®</sup> F Mulch C2311) o zawartości PLA 12 %mol o grubości 80  $\mu\text{m}$

**<sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR** protonowego i węglowego magnetyczny rezonans jądrowy

**LC-ESI-MS<sup>n</sup>** połączone techniki chromatografii cieczowej i spektrometrii mas

**GPC** chromatografia żelowa

**M<sub>n</sub>** liczbowo średnia masa molowa

**M<sub>w</sub>** wagowo średnia masa molowa

**M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>** dyspersyjność

**ESI-MS<sup>n</sup>** wielostopniowa spektrometria mas z zastosowaniem jonizacji metodą elektrorozpylania

**AFM** Mikroskopia sił atomowych

**DSC** Skaningowa kalorymetria różnicowa

## Streszczenie

### **Biodegradowalne poliestry alifatyczne jako materiały opakowaniowe dla przemysłu kosmetycznego**

**Katarzyna Wolna-Stypka**

Podczas realizacji tej pracy doktorskiej osiągnęłam następujące cele cząstkowe:

1. Podjęłam nowe, dotychczas nie prowadzone kompleksowe badania w obszarze oddziaływań pomiędzy biodegradowalnymi materiałami opakowaniowymi a składnikami mas kosmetycznych w celu wykazania ich przydatności do produkcji opakowań kosmetyków o przedłużonym okresie użytkowania. Do badań wybrałam następujące materiały polimerowe: polilaktyd, mieszanka polilaktydu zawierająca 3 i 15 % mol poli[(R,S)-3-hydroksymaślanu, poli(adypinian-1,4-butylenu-*ko*-tereftalan-1,4-butylenu) oraz mieszanka poli(adypinianu-1,4-butylenu-*ko*-tereftalanu-1,4-butylenu) z 12 % mol polilaktydu.
2. Przeprowadziłam badania degradacji abiotycznej wybranych biodegradowalnych materiałów opakowaniowych w wytypowanych składnikach mas kosmetycznych: wodzie, etanolu, glikolu propylenowym, glicerynie i parafinie.
3. Dla mieszanki poli(adypinianu-1,4-butylenu-*ko*-tereftalanu-1,4-butylenu) z polilaktydem przeprowadziłam test kompatybilności wobec jonowego środka powierzchniowo czynnego w celu określenia stabilności badanego materiału w kontakcie z wyrobem kosmetycznym.
4. Określiłam oddziaływania pomiędzy wytypowanymi składnikami mas kosmetycznych a wybranymi polimerowymi materiałami opakowaniowymi.

5. W czasie degradacji zobrazowałam makro- i mikroskopowe zmiany powierzchni badanych próbek przy użyciu mikroskopu optycznego i mikroskopu AFM, określiłam zmiany składów molowych mieszanek polimerowych oraz zmiany masy molowej przy użyciu odpowiednio technik  $^1\text{H}$  NMR i GPC, scharakteryzowałam strukturę produktów degradacji przy użyciu techniki ESI-MS oraz przeprowadziłam analizę termiczną wybranych materiałów za pomocą techniki DSC.
6. Przeprowadziłam badania przydatności do recyklingu organicznego wyrobu wykonanego z mieszanki poli(adypinianu-1,4-butylenu-*ko*-tereftalanu-1,4-butylenu) z polilaktydem w warunkach kompostowania przemysłowego w systemie Biodegma.

Wyniki przeprowadzonych badań umożliwiły zatem określenie wzajemnych zależności pomiędzy strukturą i właściwościami wybranych biodegradowalnych poliestrów alifatycznych przed, w trakcie i po ich zastosowaniu jako opakowania o przedłużonym okresie użytkowania, co powinno przyczynić się do prawidłowego doboru materiału polimerowego dla produkcji ulegających recyklingowi organicznemu opakowań kosmetyków.

## Abstract

### **Biodegradable aliphatic polyesters as packaging materials for the cosmetics industry**

**Katarzyna Wolna-Stypka**

During realization of this Doctoral Thesis the following sub-goals were achieved:

1. The integrated research in the area of biodegradable packaging materials was conducted. The study was focused on the interactions between biodegradable polyesters and cosmetic ingredients in order to select appropriate materials for the cosmetic packages for long-term use. The following polymeric materials have been chosen: polylactide, polylactide blend containing 3 and 15 mol% of poly[(R,S)-3-hydroxybutyrate], poly[(1,4-butylene terephthalate)-*co*-(1,4-butylene adipate)] and blend of poly[(1,4-butylene terephthalate)-*co*-(1,4-butylene adipate)] with 12 mol% of polylactide.
2. The abiotic degradation studies were performed in selected cosmetics ingredients such as water, ethanol, propylene glycol, glycerin and paraffin.
3. The compatibility test performed for the blend of poly[(1,4-butylene terephthalate)-*co*-(1,4-butylene adipate)] with polylactide in contact with ionic surfactant confirmed stability of this blend.
4. The interaction between selected cosmetics ingredients and selected polymeric packaging materials was defined.
5. During the degradation process the macroscopic and microscopic surface changes of samples were observed by means of a optical microscope and a AFM. Changes in the composition of polymer blends was analyzed by  $^1\text{H}$  NMR measurements, and



molar mass changes by GPC analysis. The structure of degradation products was identified using the ESI-MS analysis. The thermal characteristics of selected materials were determined using the DSC technique.

6. The possibility of organic recycling of the packaging made from a blend of poly[(1,4-butylene terephthalate)-co-(1,4-butylene adipate)] with 12 mol% of polylactide under industrial composting process in the Biodegma system was demonstrated.

Results of this study verified the relationships between structure and properties of selected biodegradable polyesters before, during and after their practical applications as packages for long-term use. It should contribute to the proper selection of the appropriate polymeric material for the production of cosmetic packaging systems susceptible to organic recycling.

## Bibliografia

1. Broszura PLASTICE – Biotworzywa szansą przyszłości (www.plastice.org), European Bioplastics Association
2. <http://tworzywa.com.pl/Wiadomo%C5%9Bci/%C5%9Awiatowy-rynek-opakowa%C5%84-kosmetyk%C3%B3w-2005-21596.html>
3. Z. Foltynowicz, P. Jakubiak, „Poli(kwas mlekowy) - biodegradowalny polimer otrzymywany z surowców roślinnych”, *Polimery* 2002/11–12
4. W. Szlezyngier, „Tworzywa sztuczne”, tom III, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów 1999
5. J. Siewierski, „Tworzywa sztuczne i chemia”, 2007/2
6. D. Żuchowska, „Polimery konstrukcyjne”, Wydawnictwa Naukowo – Techniczne, Warszawa 2000
7. A. Gałęski, E. Piórkowska, M. Pluta, Z. Kuliński, R. Masirek, „Modyfikacja fizycznych właściwości polilaktydu”, *Polimery* 2005/7–8
8. J. Rydz, W. Sikorska, K. Wolna, A. Marcinkowski, U. Szeluga, G. Adamus, M. Kowalczyk, „Biopolimery jako opakowania kosmetyków”, *Czasopismo Techniczne. Mechanika*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, 2009/106 (1–M)
9. Opakowania. Chronić jak najlepiej – stosując coraz mniej materiału, *PlasticsEurope*
10. R. Ukielski, F. Kondratowicz, D. Kotowski, „Produkcja, właściwości i kierunki rozwoju biodegradowalnych poliestrów ze szczególnym uwzględnieniem kopolimerów alifatyczno-aromatycznych”, *Polimery* 2013/3
11. „Biopolymers, Vol 4. Polyesters III. Applications and commercial products”, Wiley-VCH, Weinheim 2002
12. L. Nair, C. Laurencin, „Biodegradable polymers as biomaterials”, *Progress in Polymer Science* 2007/32

13. A.P. Gupta, V. Kumar, „New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique”, Kumar European Polymer Journal 2007/43
14. B. Gupta, N. Revagade, J. Hilborn, „Poly(lactic acid) fiber: An overview”, Progress in Polymer Science 2007/32
15. D. Kint, S. Munoz-Guerra, „A review on the potential biodegradability of poly(ethylene terephthalate)”, Polymer International's 1999/48
16. K. Sakai, M. Taniguchi, S. Miura, H. Ogara, T. Matsumoto, Y. Shirai, „Making plastics from garbage: a novel process for poly-L-lactate production from municipal food waste”, Journal of Industrial Ecology 2004/7
17. „Plastics from microbes”, Hanser Publishers, New York 1994
18. P. Hocking, R. Marchessault, „Biopolymers from renewable resources”, Springer, Berlin, Heidelberg 1998
19. Polyhydroxyalkanoates (PHA) bioplastic packaging materials SERDP Project WP-1478, final report
20. G-Q. Chen, „A microbial polyhydroxyalkanoates (PHA) based bio- and materials industry”, Chemical Society Reviews, 2009/38
21. M. Allmendinger, R. Eberhardt, G. Luinstra, B. Rieger, „The cobalt-catalyzed alternating copolymerization of epoxides and carbon monoxide: A novel approach to polyesters”, Journal of the American Chemical Society 2002/124
22. Z. Jedliński, M. Kowalczyk, P. Kurcok, G. Adamus, A. Matuszowicz, W. Sikorska, „Stereochemical control in the anionic polymerization of  $\beta$ -butyrolactone initiated with alkali-metal alkoxides”, Macromolecules 1996/29
23. R. Smith, „Biodegradable polymers for industrial applications”, Woodhead Publishing Limited, Cambridge 2005
24. E.T.H. Vink, K.R. Rábago, D.A. Glassner, P.R. Gruber, „Applications of cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production”, Polymer Degradation and Stability, 2003/80
25. G. Perego, G. D. Cella, C. J. Bastioli, „Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties”, Journal of Applied Polymer Science, 1996/59
26. A. Magoń, M. Pyda, „Study of crystalline and amorphous phases of biodegradable poly(lactic acid) by advanced thermal analysis”, Polymer 2009/50

27. M.I. Calafel, P.M. Remiro, M.M. Cortázar, M.E. Calahorra, „Cold crystallization and multiple melting behavior of poly(L-lactide) in homogeneous and in multiphasic epoxy blends”, *Colloid and Polymer Science* 2010/288
28. B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E., „Lemons biomaterials science: An introduction to materials in medicine”, Academic Press, 2012
29. X. Zhang, M. Espiritu, A. Bilyk, L. Kurniawan, „Morphological behaviour of poly(lactic acid) during hydrolytic degradation“, *Polymer Degradation and Stability* 2008/93
30. W. Sikorska, A. Richert, J. Rydz, M. Musioł, G. Adamus, H. Janeczek, M. Kowalczyk, „Degradability studies of poly(L-lactide) after multi-reprocessing experiments in extruder”, *Polymer Degradation and Stability* 2012/97
31. Z. Jedliński, M. Kowalczyk, P. Kurcok, G. Adamus, A. Matuszowicz, W. Sikorska, R.A. Gross, J. Xu, R.W. Lenz, „Stereochemical Control in the Anionic Polymerization of  $\beta$ -Butyrolactone Initiated with Alkali-Metal Alkoxides”, *Macromolecules* 1996/29
32. P. Kurcok, M. Śmiga, Z. Jedliński, „ $\beta$ -Butyrolactone polymerization initiated with tetrabutylammonium carboxylates: A novel approach to biomimetic polyester synthesis”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2002/40
33. M. Kowalczyk, „Anionic ring-opening polymerization for synthetic analogues of aliphatic biopolyesters”, *Polymer Science* 2009/51
34. Z. Jedliński, P. Kurcok, M. Kowalczyk, „Polymerization of  $\beta$ -lactones initiated by potassium solutions”, *Macromolecules* 1985/18
35. G. Adamus, M. Kowalczyk, „Anionic ring-opening polymerization of  $\beta$ -alkoxymethyl-substituted  $\beta$ -lactones”, *Biomacromolecules* 2008/9
36. G. Adamus, „Molecular level structure of (R,S)-3-hydroxybutyrate/(R,S)-3-hydroxy-4-ethoxybutyrate copolyesters with dissimilar architecture”, *Macromolecules* 2009/42
37. Z. Jedliński, P. Kurcok, M. Kowalczyk, „Sposób wytwarzania amorficznego poli([R,S]-3-hydroksykwasu masłowego)”, patent RP 199104, 2008
38. Z. Jedliński, P. Kurcok, M. Kowalczyk, J. Kasperczyk, „Anionic polymerization of 4-methyl-2-oxetanone”, *Makromolekular Chemistry* 1986/187
39. M. Kawalec, O. Coulembier, P. Gerbaux, M. Sobota, J. De Winter, P. Dubois, M. Kowalczyk, P. Kurcok, „Traces do matter - purity of 4-methyl-2-oxetanone and its

- effect on anionic ring-opening polymerization as evidenced by phosphazene superbase catalysis, *Reactive and Functional Polymers* 2012/72
40. P. Kurcok, M. Kowalczuk, M. Kawalec, M. Sobota, M. Michalak, „Sposób oczyszczania  $\beta$ -butyrolaktonu, zwłaszcza do syntezy poli(3-hydroksymaślanu) i jego kopolimerów”, patent P-393751, 2011
41. M. Kawalec, G. Adamus, P. Kurcok, M. Kowalczuk, I. Foltran, L. Focarete, M. Scandola, „Carboxylate induced degradation of poly(3-hydroxybutyrate)s”, *Biomacromolecules* 2007/8
42. M. Kowalczuk, „Current developments in environmentally degradable plastics: (Bio)degradation and stabilization of aliphatic biopolyesters and their synthetic analogues”, 8th Global WPC and Natural Fibre Composites Congress and Exhibition, Stuttgart, 22 -23.06.2010
43. M. Kawalec, M. Sobota, M. Scandola, M. Kowalczuk, P. Kurcok, „A convenient route to PHB macromonomers via anionically controlled moderate-temperature degradation of PHB”, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2010/48
44. G. Adamus, M. Kowalczuk, „Wielostopniowa spektrometria mas w badaniach struktury makrocząsteczek poliestrów alifatycznych”, *Polimery* 2001/7-8
45. M. Scandola, M.L. Focarete, G. Adamus, W. Sikorska, I. Baranowska, S. Świerczek, M. Gnatowski, M. Kowalczuk, Z. Jedliński, „Polymer blends of natural poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and a synthetic atactic poly(3-hydroxybutyrate). Characterization and biodegradation studies”, *Macromolecules* 1997/30
46. P. Kurcok, M. Sobota, M. Kawalec, M. Michalak, M. Kwiecień, „Syntetyczne analogi biopoliestrów alifatycznych dla produkcji kompostowalnych opakowań”, *Materiały opakowaniowe z kompostowalnych tworzyw polimerowych, COBRO, Warszawa* 2012
47. M. Scandola, L. Focarete, M. Gazzano, A. Matuszowicz, W. Sikorska, G. Adamus, P. Kurcok, M. Kowalczuk, Z. Jedliński, „Crystallinity-induced biodegradation of novel [(R,S)- $\beta$ -butyrolactone]-b-pivalolactone copolymers” *Macromolecules*, 1997/30
48. Z. Jedliński, M. Kowalczuk, P. Kurcok, L. Brzoskowska, J. Franek, „Anionic block polymerization of  $\beta$ -lactones initiated by potassium solutions, 1. Synthesis of poly(4-

- methyl-2-oxetanone-block-2-oxetanone), *Macromolecular Chemistry and Physics* 1987/188
49. Z. Jedliński, M. Kowalczyk, G. Adamus, W. Sikorska, J. Rydz, „Novel synthesis of functionalized poly(3-hydroxybutanoic acid) and its copolymers”, *International Journal of Biological Macromolecules* 1999/25
50. G. Adamus, W. Sikorska, M. Kowalczyk, M. Montaudo, M. Scandola, „Sequence distribution and fragmentation studies of bacterial copolyester macromolecules- characterization of PHBV macroinitiator by electrospray ion-trap multistep mass spektrometry”, *Macromolecules* 2000/33
51. G. Adamus, W. Sikorska, H. Janeczek, M. Kwiecień, M. Sobota, M. Kowalczyk, „Novel block copolymers of atactic PHB with natural PHA for cardiovascular engineering: Synthesis and characterization”, *European Polymer Journal* 2012/48
52. M. Kowalczyk, G. Adamus, Z. Jedliński, „Synthesis of new graft polymers via anionic grafting of  $\beta$ -butyrolactone on poly(methyl methacrylate)”, *Macromolecules* 1994/27
53. M. Kawalec, G. Adamus, P. Kurcok, M. Kowalczyk, „Synthesis of Poly[(R,S)-3-hydroxybutyrate-block-ethylene glycol-block-(R,S)-3-hydroxybutyrate] via anionic ROP”, *Macromolecular Symposia* 2007/253
54. K.L. Liu, S.H. Goh, J. Li, „Controlled synthesis and characterization of amphiphilic poly[(R,S)-3-hydroxybutyrate]-poly(ethylene glycol)-poly[(R,S)-3-hydroxybutyrate] triblock copolymers”. *Polymer* 2008/49
55. S. Bloembergen, D.A. Holden, T.L. Bluhm, G.K. Hamer, R.H. Marchessault, „Isodimorphism in synthetic poly $\beta$ -hydroxybutyrate-co- $\beta$ -hydroxyvalerate): Stereoregular copolyesters from racemic  $\beta$ -lactones”, *Macromolecules* 1989/22
56. F. Schue, C. Jaimes, R. Dobрева-Schue, O. Giani-Beaune, W. Amass, A. Amass, „Synthesis and degradation of polyesters”, *Polymer International* 2000/49
57. T. Kobayashi, A. Yamaguchi, T. Hagiwara, Y. Hori, „Synthesis of poly(3-hydroksyalkanoate) by ring opening copolymerization of (R)- $\beta$ -butyrolactone with other four-membered lactones using a distannoxane complex as a catalyst”, *Polymer* 1995/36
58. J. Xu, S.P. McCarthy, R.A. Gross, „Racemic  $\alpha$ -methyl- $\beta$ -propiolactone polymerization by organometallic catalyst systems”, *Macromolecules* 1996/29

59. P. Kurcok, Ph. Dubois, W. Sikorska, Z. Jedliński, R. Jerome, „Macromolecular engineering, 24. Controlled synthesis of  $\beta$ -butyrolactone-b- $\epsilon$ -caprolactone block copolymers by anionic and coordination polymerization”, *Macromolecules* 1997/30
60. S. Li, M. Pignol, F. Gasc, M. Vert, „Synthesis, characterization, and enzymatic degradation of copolymers prepared from  $\epsilon$ -caprolactone and  $\beta$ -butyrolactone”, *Macromolecules* 2004/37
61. D. Neugebauer, J. Rydz, I. Goebel, P. Dacko, M. Kowalczuk, „Synthesis of graft copolymers containing biodegradable poly(3-hydroxybutyrate) chains”, *Macromolecules* 2007/40
62. N. S. Koseva, Ch.P. Novakov, J. Rydz, P. Kurcok, M. Kowalczuk, „Synthesis and characterization of PHB-PEG brush copolymer through ATRP in a macroinitiator-macromonomer feed system”, *Designed Monomers & Polymers* 2010/13
63. Ch. Chen, Ch.H. Yu, Y.Ch. Cheng, P.H.F. Yu, M.K. Cheung, „Biodegradable nanoparticles of amphiphilic triblock copolymers based on poly(3-hydroxybutyrate) and poly(ethylene glycol) as drug carriers”, *Biomaterials* 2006/27
64. A. Díaz, R. Katsarava J. Puiggalí, „Synthesis, properties and applications of biodegradable polymers derived from diols and dicarboxylic acids: From polyesters to poly(ester amide)s”, *International Journal of Molecular Sciences* 2014/15
65. V. Warzelhan, G. Pipper, U. Seeliger, P. Bauer, D. B. Beimborn, M. Yamamoto, patent EP0809666B1, BASF,1996
66. U. Witt, T. Einig, M. Yamamoto, I. Kleeberg, W.-D. Deckwer, R.-J. Müller, „Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: Evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates”, *Chemosphere* 2001/44
67. J.K. Song, A. Siskova, M.G. Simons, W.J. Kowalski, M.M. Kowalczuk, O.F. van den Brink, „LC-multistage mass spectrometry for the characterization of poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) copolyester”, *Journal of American Society Mass Spectrometry* 2011/22
68. P. Rychter, M. Kawalec, M. Sobota, P. Kurcok, M. Kowalczuk, „Study of aliphatic-aromatic copolyester degradation in sandy soil and its ecotoxicological impact, *Biomacromolecules* 2010/11

69. L. Avérous, F. L. Digabel, „Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers”, *Carbohydrate Polymers* 2006/66
70. Ch.-S. Wu, „Characterization of cellulose acetate-reinforced aliphatic–aromatic copolyester composites”, *Carbohydrate Polymers* 2012/87
71. A. Niemoeller, S. Lee, B. A. Wheelden, A. R. Tupper, „Altered clay Percolation in PBAT nanocomposites compatibilized by PBAT-g-MA”, *Materials Engineering and Sciences Division, Annual Meeting* 2012
72. A. Javadi, A.J. Kramschuster, S. Pilla, J. Lee, S. Gong, L.-S. Turng, „Microcellular processing of biobased, biodegradable polymer blends, *Plastics Research online*
73. A. Javadi, A.J. Kramschuster, S. Pilla, J. Lee, S. Gong, L.-S. Turng, „Processing and characterization of microcellular PHBV/PBAT blends”, *Polymer Engineering & Science*, 2010/50
74. R. Al-Itry, K. Lamnawar, A. Maazouz, „Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy”, *Polymer Degradation and Stability* 2012/97
75. Y. Teamsinsungvon, K. Ruksakulpiwat, A. Jarukumjorn, „Mechanical and morphological properties of poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-coterephthalate)/calcium carbonate composite, 18TH International Conference on Composite Materials, Scotland, 27-31.07.2009
76. V. R. Sinha, K. Bansal, R. Kaushik, R. Kumria, A. Trehan, „Poly-ε-caprolactone microspheres and nanospheres: an overview”, *International Journal of Pharmaceutics*. 2004/278
77. D. Goldberg, „A review of the biodegradability and utility of poly (caprolactone)”, *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 1995/3
78. E. Takiyama, T. Fujimaki, „Bionolle biodegradable plastic through chemical synthesis”, *Biodegradable Plastics and Polymers*, Elsevier Science: Amsterdam 1994
79. M. Nagata, H. Goto, W. Sakai, N. Tsutsumi, „Synthesis and enzymatic degradation of poly(tetramethylene succinate) copolymers with terephthalic acid”, *Polymer* 2000/41
80. M. Mochizuki, K. Mukai, K. Yamada, N. Ichise, S. Murase, Y. Iwaya, „Structural Effects upon Enzymatic Hydrolysis of Poly(butylene succinate-co-ethylene succinate)s”, *Macromolecules* 1997/30



81. D. N. Bikiaris, G. Z. Papageorgiou, D. S. Achilias, „Synthesis and comparative biodegradability studies of three poly(alkylene succinate)s”, *Polymer Degradation and Stability* 2006/91
82. Y. Zhang, Z. Feng, Q. Feng, F. Cui, „The influence of soft segment length on the properties of poly(butylene terephthalate-co-succinate)-b-poly(ethylene glycol) segmented random copolymers”, *European Polymer Journal* 2004/40
83. L.-M. Deng, Y.-Z. Wang, K.-K. Yang, X.-L. Wang, Q. Zhou, S.-D. Ding, „A new biodegradable copolyester poly(butylene succinate-co-ethylene succinate-co-ethylene terephthalate)”, *Acta Materialia* 2004/52
84. K. Chrissafis, K. M. Paraskevopoulos, D. N. Bikiaris, „Effect of molecular weight on thermal degradation mechanism of the biodegradable polyester poly(ethylene succinate)”, *Thermochimica Acta* 2006/440
85. I. Inomata, „The recent market development of biodegradable and biomass-based plastics in Japan”, Japan Bioplastics Association, 3rd Bioplastics Conference, 2008
86. Molski „Chemia piękna”, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2012
87. [http://www.kosmopedia.org/o\\_kosmetykach/co\\_jest\\_w\\_twoim\\_kosmetyku\\_/](http://www.kosmopedia.org/o_kosmetykach/co_jest_w_twoim_kosmetyku/)
88. I. B. Peters, „Kosmetyka – podręcznik do nauki zawodu”, REA, Warszawa 2007
89. Alicja Marzec „Chemia kosmetyków”, Dom Organizatora TNOiK, Toruń 2009
90. M. Claude-Martini „Kosmetologia i farmakologia skóry”, PZWL, Warszawa 2014
91. W. Sikorska, G. Adamus, P. Dobrzyński, M. Libera, P. Rychter, I. Krucińska, A. Komisarczyk, M. Cristea, M. Kowalczyk, „Forensic engineering of advanced polymeric materials – Part II: The effect of the solvent-free non-woven fabrics formation method on the release rate of lactic and glycolic acids from the tin-free poly(lactide-co-glycolide) nonwovens”, *Polymer Degradation and Stability* 2014/110
92. J.C.J. Bart, „Forensic polymer engineering: why polymer products fail in science”, *Polymer Degradation and Stability* 2010/95
93. Regulation (EC) No 1223/2009 of the European Parliament and of the Council, 30 November 2009, on cosmetic products

94. P. Capra, B. Briasco, M. Sorrenti, L. Catenacci, M. Sachet, P. Perugini, „Preliminary Evaluation of Packaging-Content Interactions: Mechanical and physicochemical characterization of polylactide bottles”, *Journal of Applied Polymer Science* 20014/131
95. M. Krzyżostan, „Dobór opakowania, a stabilność produktu kosmetycznego”, <http://biotechnologia.pl/kosmetologia/artykuly/dobor-opakowania-a-stabilnosc-produktu-kosmetycznego,125>
96. J. Jakubowska-Stokowska, „Rola testów kompatybilności opakowań podczas wdrażania kosmetyków”, [http://www.drivenaeris.pl/badania/files/2012/03/j\\_jakubowska\\_art\\_2012\\_1\\_spk1.pdf](http://www.drivenaeris.pl/badania/files/2012/03/j_jakubowska_art_2012_1_spk1.pdf)
97. M. Żenkiewicz, „Polimery”, WNT, Warszawa 2003
98. M. Rojek, „Metodologia badań diagnostycznych warstwowych materiałów kompozytowych o osnowie polimerowej”, *Open Access Library, Scientiic International Journal of the World Academy of Materials and Manufacturing Engineering* 2011/2
99. McMurry, „Organic Chemistry”, 8th Edition, Brooks/Cole, 2012
100. F.A. Carey, R.J. Sundberg, „Advanced Organic Chemistry”, 5th Edition, Springer, 2007
101. N. Guarrotxena, J. Millan, „Chemical aging of polymers: general aspects and their effect on functional properties”, *Revista de Plasticos Modernos* 1999/517
102. Z. Fioderczyk, S. Pęczka, „Chemia polimerów”, Oficyna wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1997
103. B. Fayolle, J. Verdu, „Effect of chemical ageing on polymers mechanical properties”, *Materiaux & Techniques*, 2000/88
104. D. Kotnarowska, „Erozja powłok epoksydowych i kompozytowych. Postęp w Przetwórstwie Materiałów Polimerowych”, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2002
105. Norma EN ISO 4600:1997: Tworzywa sztuczne - Oznaczanie odporności na środowiskową korozję

106. M. Mochizuki, M. Hiram, „Structural Effects on the Biodegradation of Aliphatic Polyesters”, *Polymers of Advanced Technologies* 1997/8
107. H. Nishida, J. Tokiwa, „Effects of higher-order structure of poly(3-hydroxybutyrate) on its biodegradation. I. Effects of heat treatment on microbial degradation”, *Journal of Applied Polymer Science*, 1992/46
108. I. Grizzi, H. Garreau, S. Li, M. Vert, „Hydrolytic degradation of devices based on poly(DL-lactic acid) size dependence”, *Biomaterials* 1995/16
109. A.C. Vieira, J.C. Vieira, J.M. Ferra, F.D. Magalhaes, R.M. Guedes, A.T. Marques, „Mechanical study of PLA–PCL fibers during in vitro degradation”, *Journal of Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 2011/4
110. K. Krasowska, A. Heimowska, M. Rutkowska, „Enzymatyczna i hydrolityczna degradacja poli(ε-kaprolaktonu) w warunkach naturalnych”, *Polimery* 2006/1
111. S.K. Saha, H. Tsuji, „Enhanced crystallization of poly(L-lactide-co-ε-caprolactone) in the presence of water”, *Journal of Applied Polymer Science*, 2009/112
112. D.F. Farrar, R.K. Gilson, „Hydrolytic degradation of polyglyconate B: the relationship between degradation time, strength and molecular weight”, *Biomaterials* 2002/23
113. B. Szaraniec, M. Ziąbka, A. MoraFwska-Chochół, J. Chłopek, P. Zdebiak, M. Piątek, M. El Fray, „Badania degradacji hydrolitycznej in vitro włókien resorbowlanych przeznaczonych na implanty medyczne”, *Inżynieria Biomateriałów* 2007/10
114. M. Ziąbka, B. Szaraniec, J. Chłopek, „Resorbowlalne kompozyty polimerowe dla chirurgii kostnej” *Przegląd Lekarski* 2007/64
115. M. Hakkarainen, A.-C. Albertsson, S. Kalrsson, „Weight losses and molecular weight changes correlated with the evolution of hydroxyacids in simulated in vivo degradation of homo-and copolymers of PLA and PGA”, *Polymer degradation and stability*, 1996/52
116. S. Li, S. McCarthy, „Further investigations on the hydrolytic degradation of poly(d,l-lactide)”, *Biomaterials* 1999/20
117. Y. Chen, Z. Jia, A. Schaper, M. Kristiansen, P. Smith, R. Wombacher, J.H. Wendorff, A. Greiner, „Hydrolytic and enzymatic degradation of liquid-crystalline aromatic/aliphatic copolyesters”, *Biomacromolecules* 2004/5

118. M.I.A Majid, J. Ismail, L.L. Few, C.F. Tan, „The degradation kinetics of poly(3-hydroxybutyrate) under non-aqueous and aqueous conditions, *European Polymer Journal* 2002/38
119. T. Freier, C. Kunze, C. Nischan, S. Kramer, K. Sternberg, M. Saß, U.T. Hopt, K.-P. Schmitz, „In vitro and in vivo degradation studies for development of a biodegradable patch based on poly(3-hydroxybutyrate), *Biomaterials* 2002/23
120. J.C. Knowles, G.W. Hastings, „*In vitro* degradation of a polyhydroxybutyrate/polyhydroxyvalerate copolymer”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 1992/3
121. Y. Lemmouchi, E. Schacht, P. Kageruka, R. De Deken, B. Diarra, O. Diall, S. Geerts, „Biodegradable polyesters for controlled release of trypanocidal drugs: in vitro and in vivo studies”, *Biomaterials*, 1998/19
122. ISO 15814:1999, Implants for surgery – Copolymers and blends based on polylactide – In vitro degradation testing
123. S.-R. Andersson, M. Hakkarainen, S. Inkinen, A. Södergård, A.-C. Albertsson, „Polylactide stereocomplexation leads to higher hydrolytic stability but more acidic hydrolysis product pattern”, *Biomacromolecules*, 2010/11
124. S.-R. Andersson, M. Hakkarainen, A.-C. Albertsson, „Tuning the Polylactide Hydrolysis Rate by Plasticizer Architecture and Hydrophilicity without Introducing New Migrants”, *Biomacromolecules* 2010/11
125. M. Musioł, J. Rydz, W. Sikorska, P. Rychter, M. Kowalczyk, „A preliminary study of the degradation of selected commercial packaging materials in comopst and aqueous environments”, *Polish Journal of Chemical Technology* 2011/13
126. J. C. Middleton, A. J. Tipton, „Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices”, *Biomaterials* 2000/21
127. A. van Sliedregt, C.A. von Blitterswijk, S.C. Hesselting, J.J. Grote, K. de Groot, „*Advances in biomaterials*”, Elsevier, Amsterdam 1991
128. S.M. Li, H. Garreau, M. Vert, „Structure-property relationships in the case of the degradation of massive aliphatic poly-( $\alpha$ -hydroxy acids) in aqueous media, part 1”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 1990/1
129. S.M. Li, H. Garreau, M. Vert, „Structure-property relationships of copolymers obtained by ring-opening polymerization of glycolide and epsilon-caprolactone. Part 2.

- Influence of composition and chain microstructure on the hydrolytic degradation”,  
Journal of Materials Science: Materials in Medicine 1990/11
130. J.L. Espartero, I. Rashkov, S.M. Li, N. Manolova, M. Vert, „NMR analysis of low molecular weight poly(lactic acid)s”, *Macromolecules* 1996/29
131. G. Wang, J. Qiu, L. Zheng, N. Ren, J. Li, H. Liu, J. Miao, „Sustained delivery of BMP-2 enhanced osteoblastic differentiation of BMSCs based on surface hydroxyapatite nanostructure in chitosan–HAp scaffold”, *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* 2014/25
132. S.J de Jong, E.R Arias, D.T.S Rijkers, C.F van Nostrum, J.J Kettenes-van den Bosch, W.E Hennink, „New insights into the hydrolytic degradation of poly(lactic acid): participation of the alcohol terminus”, *Polymer*, 2001/42
133. M. Ida Idayu, J. Lee Kar, Mohd. Azemi Mohd. Noor, „Comparing the degradation of poly- $\beta$ -(hydroxybutyrate), poly-  $\beta$  -(hydroxybutyrate-co-  $\beta$  -valerate) (PHBV) and PHBV/cellulose triacetate blend”, *Malaysian Polymer Journal* 2006/1
134. J. Yu, D. Plackett, L.X.L. Chen, „Kinetics and mechanism of the monomeric products from abiotic hydrolysis of poly[(*R*)-3-hydroxybutyrate] under acidic and alkaline conditions”, *Polymer Degradation and Stability* 2005/89
135. D.Z. Bucci, L.B.B. Tavares, I. Sell, „Biodegradation and physical evaluation of PHB packaging”, *Polymer Testing* 2007/26
136. Y. Tokiwa, T. Suzuki, „Hydrolysis of copolyesters containing aromatic and aliphatic ester blocks by lipase”, *Journal of Applied Polymer Science* 1981/26
137. R. Herrera, L. Franco, A. Rodríguez-Galán, J. Puiggali, „Characterization and degradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate)s”, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 2002/40
138. U. Łatka „Technologia i towaroznawstwo”, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne S.A., Warszawa 2003
139. E. Rudnik, „Compostable polimer materials”, Elsevier, Hungary 2008
140. Dz.U. 2001 Nr 62 poz. 628, Ustawa o odpadach z dnia 27 kwietnia 2001r.
141. H. Żakowska, „Recykling odpadów opakowaniowych”, COBRO, Warszawa 2005
142. H. Żakowska, „Odpady opakowaniowe”, COBRO, Warszawa 2002
143. PLASTiCE – Biotworzywa szansą przyszłości, broszura ([www.plastice.org](http://www.plastice.org))

144. PN-EN 13432, Opakowania – Wymagania dotyczące opakowań przydatnych do odzysku przez kompostowanie i biodegradację – Program badań i kryteria oceny do ostatecznej akceptacji opakowań
145. H. Żakowska, „Opakowania biodegradowalne”, COBRO, Warszawa 2005
146. <http://en.european-bioplastics.org/press/press-pictures/labelling-logos-charts/>
147. C. Ching, D. Kaplan, E. Thomas, „Biodegradable polymers and packaging”, Technomic Publishing Company”, Lancaster, Pennsylvania 1993
148. M. Vert, Y. Doi, K.-H. Hellwich, M. Hess, P. Hodge, P. Kubisa, M. Rinaudo, F. Schué, „Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012)”, Pure Applied Chemistry, 2012/84
149. M. Avella, E. Bonadies, E. Martuscelli, R. Rimedio, „European current standardization for plastic packaging recoverable through composting and biodegradation”, Polymer Testing 2001/20
150. C. Kunze, H.E. Bernd, R. Androsch, C. Nischan, T. Freier, S. Kramer, B. Kramp, K-P. Schmitz, „In vitro and in vivo studies on blends of isotactic and atactic poly(3-hydroxybutyrate) for development of a dura substitute material”, Biomaterials 2006/27
151. M. Rutkowska, K. Krasowska, A. Heimowska, G. Adamus, M. Sobota, M. Musioł, H. Janeczek, W. Sikorska, A. Krzan, E. Żagar, M. Kowalczyk, „Environmental degradation of blends of atactic poly[(R,S)-3-hydroxy butyrate] with natural PHBV in Baltic Sea water and compost with activated sludge”, Journal of Polymers and the Environment 2008/16
152. H. Pranamuda, Y. Tokiwa, H. Tanaka, „Polylactide degradation by an amycolatopsis sp.”, Applied and Environmental Microbiology 1997/63
153. A. Torres, S.M. Li, S. Roussos, M. Vert, „Screening of microorganisms for biodegradation of PLA and LA containing polymers”, Applied and Environmental Microbiology 1996/62
154. M. Karamanlioglu, G.D. Robson, „The influence of biotic and abiotic factors on the rate of degradation of poly(lactic) acid (PLA) coupons buried in compost and soil”, Polymer Degradation and Stability 2013/98
155. M. Itävaara, S. Karjomaa, J.F. Selin, „Biodegradation of polylactide in aerobic and anaerobic thermophilic conditions”, Chemosphere 2002/46

156. Y. Tokiwa B.P. Calabia, Appl. „Biodegradability and biodegradation of poly(lactide)”, Applied Microbiology and Biotechnology, 2006/72
157. R. Handrick, S. Reinhardt, M.L. Focarete, M. Scandola, G. Adamus, M. Kowalczyk, D. Jendrossek, „A new type of thermoalkalophilic hydrolase of *Paucimonas lemoignei* with high specificity for amorphous polyesters of short chain-length hydroxyalkanoic acids”, The Journal of Biological Chemistry 2001/276
158. M. L. Tansengco, J. Tokiwa, „Comparative population study of aliphatic polyesterdegrading microorganisms at 50°C”, Chemistry Letters, 1998/27
159. K. Tomita, Y. Kuroki, K. Nagai, „Isolation of thermophiles degrading poly(L-lactic acid)”, Journal of Bioscience and Bioengineering, 1999/87
160. K. Tomita, H. Tsui, T. Nakajima, Y. Kikuchi, K. Ikarashi, N. Ikeda, „Degradation of poly(d-lactic acid) by a thermophile”, Polymer Degradation and Stability 2003/81
161. K. Tomita, T. Nakajima, Y. Kikuchi, N. Miwa, „Degradation of poly(l-lactic acid) by a newly isolated thermophile”, Polymer Degradation and Stability 2004/84
162. J. Sun, K. Matsumoto, J.M. Nduko, T. Ooi, S. Taguchi, „Enzymatic characterization of a depolymerase from the isolated bacterium *Variovorax* sp. C34 that degrades poly(enriched lactate-co-3-hydroxybutyrate)”, Polymer Degradation and Stability 2014/110
163. M. Rutkowska, K. Krasowska, A. Heimowska, I. Steinka, „Wpływ modyfikacji poli(ε-kaprolaktonu) na jego biodegradację w warunkach naturalnych”, Polimery 2002/47
164. M. Rutkowska, K. Krasowska, A. Heimowska, I. Steinka, H. Janik, J. Haponiuk, S. Karlsson, „Biodegradation of modified poly(epsilon-caprolactone) in different environments”, Polish Journal of Environmental Studies 2002/11
165. H. Tsuji, K. Suzuyoshi, „Environmental degradation of biodegradable polyesters 1. Poly(ε-caprolactone), poly[(R)-3-hydroxybutyrate], and poly(L-lactide) films in controlled static seawater”, Polymer Degradation and Stability 2002/75
166. K. Kasuya, K. Takagi, S. Ischiwatari, Y. Yoshida, Y. Doi, „Biodegradabilities of various aliphatic polyesters in natural waters”, Polymer Degradation and Stability 1998/59
167. G. Gallet, R. Lempiainen, S. Karlsson, „Characterisation by solid phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry of matrix changes of poly(l-

- lactide) exposed to outdoor soil environment”, *Polymer Degradation and Stability* 2001/71
168. M.-N. Kim, A.-R. Lee, Y.-S. Yoon, I.-Y. Chin, „Biodegradation of poly(3-hydroxybutyrate), Sky-Green(R) and Mater-Bi(R) by fungi isolated from soils”, *European Polymer Journal* 2000/36
169. C. Eldsater, B. Erlandsson, R. Renstad, A.-C. Albertsson, S. Karlsson, „The biodegradation of amorphous and crystalline regions in film-blown poly( $\epsilon$ -caprolactone)”, *Polymer* 2000/41
170. S.H. Imam, S.H. Gordon, R.L. Shorgen, T.R. Tosteson, N.S. Govind, R. V. Greene, „Degradation of starch-poly(beta-hydroxybutyrate-co-beta-hydroxyvalerate) bioplastic in tropical coastal waters”, *Applied and Environmental Microbiology* 1999/65
171. A. Ohtaki, N. Akakura, K. Nakasaki, „Effects of temperature and inoculum on the degradability of poly- $\epsilon$ -caprolactone during composting”, *Polymer Degradation and Stability* 1998/62
172. M. Sudhakar, A. Trishul, M. Doble, K. Suresh Kumar, S. Syed Jahan, D. Inbakandan, R.R. Viduthalai, V.R. Umadevi, P. Sriyutha Murthy, R. Venkatesan, „Biofouling and biodegradation of polyolefins in ocean waters”, *Polymer Degradation and Stability* 92/9
173. T.G. Volova, A.N. Boyandin, A.D. Vasiliev, V.A. Karpov, S.V. Prudnikova, O.V. Mishukova, U.A. Boyarskikh, M.L. Filipenko, V.P. Rudnev, B.B. Xuân, V.V. Dũng, I.I. Gitelson, „Biodegradation of polyhydroxyalkanoates (PHAs) in tropical coastal waters and identification of PHA-degrading bacteria”, *Polymer Degradation and Stability* 2010/95
174. H. Tsuji, K. Suzuyoshi, „Environmental degradation of biodegradable polyesters 2. Poly( $\epsilon$ -caprolactone), poly[(R)-3-hydroxybutyrate], and poly(L-lactide) films in natural dynamic seawater”, *Polymer Degradation and Stability* 2002/75
175. D. Akmal, M.N. Azizan, M.I.A. Majid, „Biodegradation of microbial polyesters P(3HB) and P(3HB-co-3HV) under the tropical climate environment”, *Polymer Degradation and Stability* 2003/80
176. T. O’Brine R.C. Thompson, „Degradation of plastic carrier bags in the marine environment”, *Marine Pollution Bulletin* 2010/ 60



177. T. Kijchavengkul, R. Auras, M. Rubino, E. Alvarado, J.R. Camacho Montero, J. M. Rosales, „Atmospheric and soil degradation of aliphatic–aromatic polyester films”, *Polymer Degradation and Stability* 2010/95
178. E. Rudnik, D. Briassoulis, „Degradation behaviour of poly(lactic acid) films and fibres in soil under Mediterranean field conditions and laboratory simulations testing”, *Industrial Crops and Products* 2011/33
179. G. Kale, R. Auras, S.P. Singh, R. Narayan, „Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions” *Polymer Testing* 2007/26
180. G. Kale, R. Auras, P. Singh, „Degradation of Commercial Biodegradable Packages under Real Composting and Ambient Exposure Conditions”, *Journal of Polymers and the Environment* 2006/14
181. R. Mohee, G. Unmar, „Determining biodegradability of plastic materials under controlled and natural composting environments”, *Waste Management*, 2007/27
182. R. Mohee, G.D. Unmar, A. Mudhoo, P. Khadoo, „Biodegradability of biodegradable/degradable plastic materials under aerobic and anaerobic conditions”, *Waste Management* 2008/28
183. P. Dacko, J. Rydz, W. Sikorska, M. Sobota, M. Kowalczyk, „Kompostowanie przemysłowe materiałów otrzymanych na bazie polimerów z surowców odnawialnych”, *Problemy Ekologii* 2008/12
184. R. Malinowski, „Polimery biodegradowalne”, *Teka Kom. Bud. Ekspl. Masz. Elektrotech. Bud. – OL PAN* 2008
185. H. Żakowska, „Opakowania żywności z polilaktydu (PLA)”, *Przemysł spożywczy* 2006/8
186. <http://opakowania.com.pl/Wiadomo%C5%9Bci/PHA-nowy-polimer-biodegradowalny-w-opakowaniach-kosmetyk%C3%B3w-26008.html>
187. [http://www.leoplastgroup.com/eng/home\\_vegetal.html](http://www.leoplastgroup.com/eng/home_vegetal.html)
188. <http://www.treehugger.com/style/cargo-plantlove-botanical-lipstick.html>
189. P. Capra, B. Briasco, M. Sorrenti, L. Catenacci, M. Sachet, P. Perugini, „Preliminary evaluation of packaging-content interactions: Mechanical and physicochemical characterization of polylactide bottles”, *Journal of Applied Polymer Science* 2014/131

190. J. Rydz, G. Adamus, K. Wolna-Stypka, A. Marcinkowski, M. Misiurska-Marczak, M. M. Kowalczyk, „Degradation of polylactide in paraffin and selected protic media”, *Polymer Degradation and Stability* 2013/98
191. J. Rydz, K. Wolna-Stypka, M. Musioł, U. Szeluga, H. Janeczek, M. Kowalczyk, „Further evidence of polylactide degradation in paraffin and in selected protic media. A thermal analysis of eroded polylactide films”, *Polymer Degradation and Stability* 2013/98
192. J. Rydz, K. Wolna-Stypka, M. Musioł, H. Janeczek, M. Kowalczyk, „Ulegające recyklingowi organicznemu opakowania kosmetyków. Analiza termiczna w badaniach stabilności systemu produkt-opakowanie biodegradowalne” *Przetwórstwo Tworzyw* 2011/5
193. J. Rydz, K. Wolna-Stypka, G. Adamus, H. Janeczek, M. Musioł, M. Sobota, A. Marcinkowski, A. Krzan, M. Kowalczyk, „Forensic engineering of advanced polymeric materials. Part 1 – degradation studies of polylactide blends with atactic poly[(*R,S*)-3-hydroxybutyrate] in paraffin”, w druku
194. J. Rydz, W. Sikorska, K. Wolna, A. Marcinkowski, G. Adamus, M. Kowalczyk, „Eko-opakowania kosmetyków. Badania stabilności systemu produkt-opakowanie biodegradowalne”, *Materiały polimerowe*, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Szczecin 2010
195. G. Adamus, W. Sikorska, J. Rydz, M. Musioł, K. Wolna-Stypka, M. Maksymiak, I. Kwiecień, B. Zawidlak-Węgrzyńska, „Badania procesu biodegradacji kompozycji polilaktydowych i wyrobów z nich otrzymanych w wybranych środowiskach naturalnych i w warunkach laboratoryjnych”, *Materiały opakowaniowe z kompostowalnych tworzyw polimerowych*, COBRO, Warszawa 2012
196. K. Wolna-Stypka, J. Rydz, A. Marcinkowski, M. Kowalczyk, „Badania przydatności folii z PLA i PLA-SiO<sub>x</sub> w przemyśle kosmetycznym”, V Ogólnopolska Konferencja Naukowa „NAUKA I PRZEMYSŁ”, wydawnictwo Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki, Kraków 2010
197. J.J. Kolstad, E.T.H. Vink, B. de Wilde, L. Debeer, „Assesment of anaerobic degradation of Ingeo™ polylactide under accelerated landfill conditions”, *Polymer Degradation and Stability* 2012/97

198. Z. Bartczak, A. Galeski, M. Kowalczyk, M. Sobota, R. Malinowski, „Tough blends of poly(lactide) and amorphous poly([R,S]-3-hydroxy butyrate) – morphology and properties”, *European Polymer Journal* 2013/49
199. S. Marx, „Guidelines on stability testing of cosmetics product. Cosmetics Europee The Personal Care Association”, Colipa, 2004, <http://www.packagingconsultancy.com/pdf/cosmeticscolipa-testing-guidelines.pdf>
200. <http://www.sutco.pl/index.php?id=135>
201. <http://www.biodegma.de/box-system.html>
202. <http://www.nist.gov/pml/wmd/metric/temp.cfm>
- 203 J. Jakubowska-Stokowska, „Rola testów kompatybilności opakowań podczas wdrażania kosmetyków”, *Świat przemysłu kosmetycznego* 2012/1
204. D. Cam, H. Suong-Hyu, Y. Ikada, „Degradation of high molecular weight poly(lactide) in alkaline medium”, *Biomaterials* 1995/16
205. Q. Cai, J. Yang, J. Bei, S. Wang, „A novel porous cells scaffold made of polylactide–dextran blend by combining phase-separation and particle-leaching techniques”, *Biomaterials* 2002/23
206. L. Zhang, A.M. Jin, Z.M. Guo, S.X. Min, D.P. Quan, Z.J. Lu, „Effect of pore size of D, L-poly(lactic acid) as bone repair material on bone regeneration”, *Journal of First Military Medical University* 2002/5
207. S. Fredenberg, M. Wahlgren, M. Reslow, A. Axelsson, „Pore formation and pore closure in poly(D,L-lactide-co-glycolide) films”, *Journal of Controlled Release* 2011/150
208. C. Kawamura, „Studies on reactions during polyester formation”, *Res Coat* 1999/133
209. H. Sawalha, K. Schroën, R. Boom, „Addition of oils to polylactide casting solutions as a tool to tune film morphology and mechanical properties”, *Polymer Engineering and Science* 2010/50
210. F. Cheng-Yu Wang, W.C. Buzanowski, „Polymer additive analysis by pyrolysis gas chromatography: III. Lubricants”, *Journal of Chromatography A* 2000/891
211. P.J. Flory, „Kinetics of the degradation of polyesters by alcohols”, *Journal of the American Chemical Society* 1940/62

212. M. Zbik, R.G. Horn, N. Shaw, „AFM study of paraffin wax surfaces”, *Colloids and Surfaces A* 2006/287
213. G.L. Siparsky, K.J. Voorhees, F. Miao, „Hydrolysis of polylactic acid (PLA) and polycaprolactone (PCL) in aqueous acetonitrile solutions: autocatalysis”, *Journal of Polymers and the Environment* 1988/6
214. N. Aminlashgari, M. Hakkarainen, „Surface assisted laser desorption ionizationmass spectrometry (SALDI-MS) for analysis of polyester degradation products”, *Journal of American Society Mass Spectrometry* 2012/23
215. S.R. Andersson, M. Hakkarainen, S. Inkinen, A. Södergård, A.-C. Albertsson, „Customizing the hydrolytic degradation rate of stereocomplex PLA through different PDLA architectures”, *Biomacromolecules* 2012/13
216. I. Osaka, M. Watanabe, M. Takama, M. Murakami, R. Arakawa, „Characterization of linear and cyclic polylactic acids and their solvolysis products by electrospray ionization mass spectrometry”, *Journal of Mass Spectrometry* 2006/41
217. E.W. Fischer, H.J. Sterzel, G. Wegner, „Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions”, *Colloid and Polymer Science* 1973/251
218. I. Grizzi, H. Garreau, S. Li, M. Vert, „Hydrolytic degradation of devices based on poly(DL-lactic acid) size-dependence”, *Biomaterials* 1995/16
219. E. Marten, R.-J. Muller, W.-D. Deckwer, „Studies on the enzymatic hydrolysis of polyesters. II. Aliphatic–aromatic copolyesters”, *Polymer Degradation and Stability* 2005/88