

Aleksandra Stasiak, Mirosława Prochoń, Yves-Hervé Tshela Ntumba

mirosława.prochon@p.lodz.pl

Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

Biorozkładalne filmy polimerowe napełnione zmodyfikowanym kolagenem

Abstract

The aim of this study was to produce green polymer films. The concept was based on using adduct of enzymatically hydrolyzed collagen protein as a filler in carboxylated butadiene – styrene latex (XSBR) matrixes. Additionally, the materials were examined due to the addition of poly(vinyl alcohol) and gelatin. Biocomposites were tested in terms of the additives influence on mechanical and degradation properties.

Keywords: collagen, biocomposites, gelatin, poly(vinyl alcohol), LBSK

Wstęp

W starożytności obecny był nie tylko kamień, brąz i żelazo – np. w kulturze azteckiej popularną formą rozrywki była gra zwana *Ulama*, do której to wykorzystywano piłki wykonane z usieciowanego kauczuku. Obecnie polimery stały się jednym z najpopularniejszych i najszerzej stosowanych materiałów. Syntetyczne materiały polimerowe wzbudzają jednak ambiwalentny stosunek. Pomimo bardzo dobrych właściwości i szerokiej gamy zastosowań, stanowią problem środowiskowy. Wpływają na zanieczyszczenia gleby, powietrza oraz wód powierzchniowych i podziemnych. Stąd też wzrosło zainteresowanie biopolimerami, które to rozkładają się do dwutlenku węgla, wody oraz biomasy [1].

W rolnictwie i geoinżynierii, filmy polimerowe są wykorzystywane jako materiały do ściółkowania, podkładki do produkcji drzew i krzewów, jako powłoki ochronne oraz do systemów irygacyjnych. Najczęściej wykorzystywanymi materiałami są tutaj polipropylen (PP) i poetylen (PE), proces ich degradacji jest jednak bardzo długi (dla PP 300 lat) [2]. Ponadto często spotykanymi biokompozytami do produkcji filmów, opakowań etc. są te wykonane na bazie polilaktydu, polihydroksylakanianów oraz polistyrenu. Jako napełniacze wykorzystuje się naturalne białka i polisacharydy tj. kolagen, skrobia, celuloza, chityna oraz soja [3 – 5].

Kolagen występuje obficie w naturze w postaci budulca skóry, kości i ścięgien u zwierząt. Oczyszczony kolagen znajduje szerokie zastosowanie w aplikacjach medycznych w postaci sztucznej skóry i żył, implantów etc. [6 – 7]. Jednakże białko występuje także w dużej ilości w postaci odpadów pogarbarskich, nagromadzonych w wyniku wstępnej obróbki skór tj. strużyny, dwoiny oraz pyły. Odpadowy kolagen jako napełniacz w materiałach polimerowych wpływa pozytywnie zarówno na procesy biorozkładu, jak i na zmianę właściwości mechanicznych. Dlatego też korzystnym wydaje się znalezienie zastosowania kolagenu jako bionapełniacza [8 – 9].

W niniejszej pracy przedstawione są efekty badań wykonanych na biokompozytach polimerowych zawierających zmodyfikowany kolagen. Właściwości zostały także zbadane pod kątem modyfikacji z poli(alkoholem winylowym) oraz żelatyną.

Materiały

- Karboksylowany lateks butadienowo-styrenowy LBSK 5545, zawierający 55% związnego styrenu, Synthos SA;
- Poli(alkohol winylowy) (PAW) o $M_w = 7200$;
- Addukt hydrolizatu kolagenowego, otrzymany w procesie hydrolizy kolagenu odpadowych strużyn skór garbowanych roślinnie. Kolagen pochodził z Kaliskich Zakładów Garbarskich;
- Enzym NUE12 MP, Novo Unhairing Enzyme, z grupy *Proteaz, Novozymes*;
- Żelatyna M = 40000 – 100000 g/mol, POCH;
- Stearyna techniczna, Torimex-Chemicals Ltd. Sp. Z.o.o.;

Metodyka

Hydroliza enzymatyczna i reakcja addycji

W celu wytworzenia filmów lateksowych wykonana została reakcja hydrolizy enzymatycznej odpadowego kolagenu garbowanego roślinnie. Reakcja była 2-etapowa, w etapie pierwszym kolagen rozdrobniono i zalano 0,25 M r-rem NaOH (T = 85 °C; 2,5h), a w drugim został wprowa-



dzony enzym NUE12 MP; ($T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 h). Po wysuszeniu produktu i rozdrobnieniu (młynek kulowy – MM400 produkcji RETSCH GmbH) hydrolizat poddano reakcji addycji ze stearyną techniczną ($T = 60 - 65\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1,5 h).

Składy kompozycji lateksowych do uzyskania filmów

Do mieszaniny lateksowej zostały wprowadzone następujące komponenty: addukt hydrolizatu enzymatycznego kolagenu, roztwór żelatyny oraz poli(alkohol winylowy), w odpowiednich proporcjach (Tab. 1).

Tab. 1 Składy mieszanek kompozycji lateksowych

Kompozycje	LBSK	PAW	Żelatyna	Addukt kolagenu
LBSK	10 g	-	-	-
LBSK/PAW	7 g	3 g	-	-
LBSK/PAW/Addukt	7 g	3 g	-	1 g
LBSK/Żelatyna	10 g	-	0,17 g	-
LBSK/Żelatyna/Addukt	10 g	-	0,17 g	1 g

Charakterystyka wykonanych badań

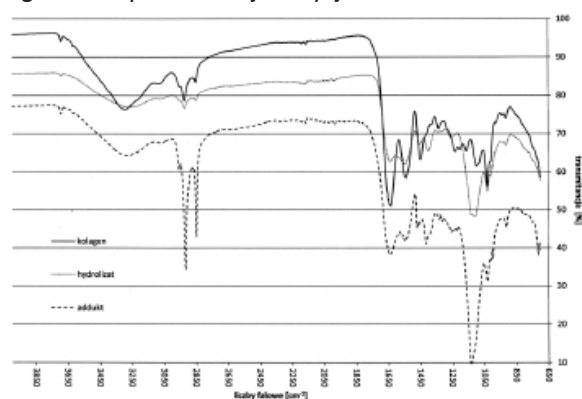
- Pomiar wielkości cząstek wykonany przy pomocy urządzenia Zetasizer Nano S90;
- Wyznaczenie stopnia usieciowania błon lateksowych metodą pęcznienia równowagowego w toluenie i wodzie, zgodnie z normą PN-ISO 1817:2011/Ap1:2002;
- Analiza spektroskopowa w FTIR wykonana na urządzeniu Nicolet 6700 FT-IR, firmy Thermo scientific.
- Odporność na przyspieszone starzenie termooksydacyjne wg normy PN-88/C-04207 (PN-821C-04216), w suszarce Binder z obiegiem cyrkulacyjnym powietrza 07-30141. Czas trwania: 7 dni, $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- Próby glebowe zostały wykonane wg normy PN-EN ISO 846. Próbkę poddano testom glebowym w komorze klimatycznej MEMMERT typ HPP 10 na okres 30 dni, $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, wilgotność względna powietrza WWP = 80 %;
- Pomiar właściwości filmów przed i po starzeniu termooksydacyjnym i biorozkładzie zostały wykonane zgodnie z normą PN-ISO 37:1998, przy pomocy maszyny wytrzymałościowej Zwick model 1435. Zostały wyznaczone parametry: wytrzymałość na rozciąganie w chwili zerwania – TS_b [MPa] i wydłużenie względne przy zerwaniu – E_b [%];
- Badanie zmian barwy po starzeniu termooksydacyjnym i biorozkładzie zostały przeprowadzone wg normy PN-EN ISO 105-J0, Spectrophotometer CM-3600d firmy Konica Minolta.
- Pomiar twardości zostały wykonane wg normy PN-71/C-04238, elektroniczny twardościomierz Shore'a typu A firmy Zwick/Roell, siła nacisku: 12,5 N.

Analiza wyników

A. Charakterystyka adduktu hydrolizatu kolagenu

Średnia wielkość cząstek została zmierzona przy pomocy urządzenia Zetasizer Nano S90, wykorzystującego zjawisko rozpraszania światła. 87% cząstek hydrolizatu mieściło się w zakresie 140 – 220 nm, natomiast 85% cząstek adduktu w zakresie 190 – 460 nm. Nanometryczne wielkości cząstek sugerują możliwość dobrej dyspersji adduku w matrycy lateksowej.

Pomiar widm w FTIR (Rys. 1), daje wgląd na zmiany zachodzące podczas modyfikacji kolagenu, aż do uzyskania adduktu hydrolizatu enzymatycznego kolagenu. W przypadku adduktu, zwiększenie się intensywności pasm pochłaniania dla liczb falowych 3000 – 2800 cm^{-1} , świadczy o pojawieniu się grup hydroksylowych O-H w obecności mostków wodorowych – charakterystycznych dla stearyny. Z kolei zmniejszające się pasmo dla hydrolizatu i adduktu w zakresie 1600–1690 cm^{-1} , odpowiada wiązaniom C=O oraz –NH. Wynika to z przecięcia wiązań peptydowych białka na skutek enzymatycznej reakcji hydrolizy. Wzrost intensywności pasm pochłaniania dla liczb falowych 1150 – 950 cm^{-1} , wynika z obecności grup C=O, prawdopodobnie pochodzących od stearyny wprowadzonej do hydrolizatu kolagenu w wyniku reakcji addycji.



Rys. 1 Widma w FTIR kolagenu, hydrolizatu oraz adduktu hydrolizatu enzymatycznego kolagenu

B. Charakterystyka filmów lateksowych napełnionych adduktem zhydrolizowanego enzymatycznie kolagenu.

Modyfikacja adduktem hydrolizatu kolagenu, wpłynęła na poprawę wytrzymałości na rozciąganie w chwili zerwania TS_b filmów lateksowych. Z danych wynika, że dodatek adduktu uelastycznia strukturę, co wynika ze wzrostu wartości parametru wydłużenia względnego przy zerwaniu (E_b).

Porównując wpływ PAW i żelatyny na właściwości filmów, to ten pierwszy przyczynia się do istotnej poprawy wytrzymałości na rozciąganie TS_b oraz twardości filmów (H), przy jednoczesnym spadku elastyczności. Wpływ żelatyny na właściwości materiałów okazał się być nieznaczny (Tab. 2).

Z pomiarów pęcznienia równowagowego przeprowadzonego w toluenie wynika, że poli(alkohol winylowy) obniża rozpuszczalność filmów w rozpuszczalniku organicznym (Z). Obecność pierścienia aromatycznego we fragmencie styrenowym zwiększa powinowactwo LBSK do toluenu. Natomiast hydrofilowy poli(alkohol winylowy) odporny jest na działanie rozpuszczalników organicznych. Żelatyna z kolei wpływa w niewielkim stopniu na zmniejszenie rozpuszczalności w toluenie. Najwyższym stopniem usieciowania (a.) charakteryzują się filmy o najwyższej wytrzymałości na rozciąganie, co może sugerować lepsze właściwości mechaniczne materiałów zawierających PAW.

Tab. 2 Właściwości mechaniczne, stopień usieciowania i zawartość zolu filmów lateksowych

	LBSK	LBSK/PAW	LBSK/Addukt/ PAW	LBSK/ Żelatyna	LBSK/Addukt/ Żelatyna
$TS [MPa]$	5	14	10	6	7
$E_b [%]$	651	233	280	597	611
α_c	0,19	0,83	0,88	0,21	0,26
\bar{Z}	9	5	7	7	9
$H [ShA]$	50	93	95	62	71

α_c – stopień usieciowania, Z – procentowa zawartość zolu; H – twardość wg Shore'a, skala A.

C. Przyspieszone starzenie termooksydacyjne

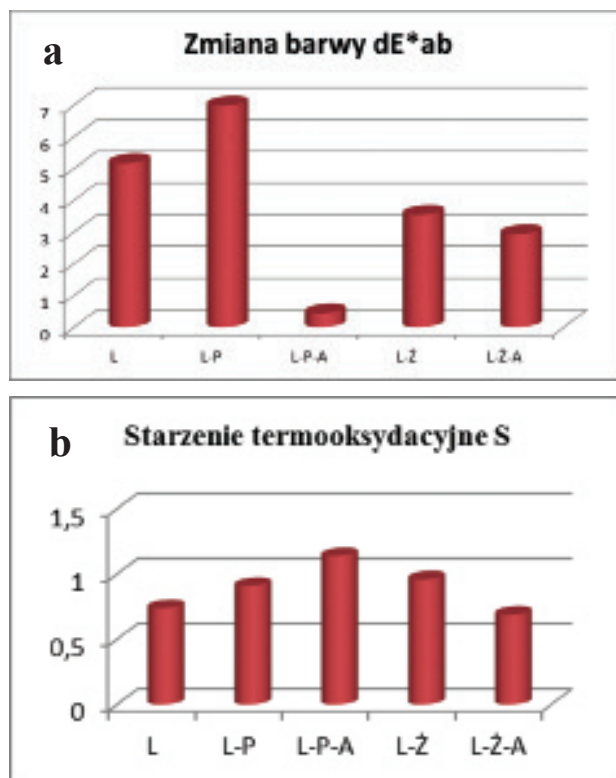
Filmy zostały poddane 7-dniowemu przyspieszonemu starzeniu termooksydacyjnemu w temperaturze 70 °C. Przy pomocy spektrofotometru zostały wyznaczone współczynniki dE^*ab (równanie różnicy barw) (Rys. 2a) dla błon po starzeniu; jako wzorce przyjęte zostały próbki przed starzeniem. Mniejszy współczynnik dE^*ab sugeruje, że próbki z adduktem będą prawdopodobnie wykazywały większą odporność na działanie promieniowania ultrafioletowego oraz czynników atmosferycznych. PAW jest podatny procesowi utleniania, w którym to grupa hydroksylowa -OH redukuje się do grupy karbonylowej C=O.

Współczynnik starzenia termooksydacyjnego S (Rys. 2b) nie wskazuje jednoznacznie ochronnego wpływu adduktu na filmy. Zadowalający wynik został osiągnięty w przypadku błon lateksowych z adduktem i PAW. Jednakże w zestawieniu z pomiarem spektrofotometrycznym, można przypuszczać, że kolagen będzie zmniejszał podatność filmów na starzenie termooksydacyjne.

D. Badanie podatności filmów lateksowych na biorozkład

Dodatek adduktu enzymatycznie zhydrolizowanego kolagenu znacznie przyczynia się do biorozkładu filmów.

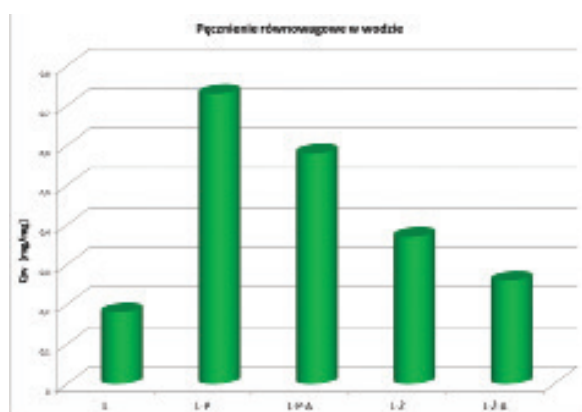
Pęcznienie równowagowe w wodzie Qw, wskazuje na to (Rys. 3), że filmy z poli(alkoholem winylowym), są bardziej podatne na biorozkład niż te, które były zmodyfikowane żelatyną. Wynika to z większej zawartości grup hydrok-



Rys. 2 Wpływ przyspieszonego starzenia termooksydacyjnego na zmianę barwy (a) oraz odporność filmów na przyspieszone starzenie termooksydacyjne wyrażone za pomocą współczynnika S (b). (L – LBSK; P – poli(alkohol winylowy); Ż – żelatyna, A – addukt)

sydowych obecnych w PAW, które to grupy są rozkładalne przez mikroorganizmy. Dodatkowo, PAW charakteryzuje się mniejszymi wielkościami cząsteczek niż żelatyna. W konsekwencji czynniki te powinny powodować szybszą degradację w środowisku naturalnym filmów lateksowych zawierających właśnie PAW.

Dodatek adduktu z kolei przyczynia się do częściowego zahamowania absorpcji rozpuszczalnika, może to wynikać z hydrofobowego charakteru stearyny oraz zwiększonego upakowania składników w filmach.



Rys. 3 Pęcznienie równowagowe w wodzie dla kompozycji lateksowych. (L – LBSK; P – poli(alkohol winylowy); Ż – żelatyna, A – addukt)



Podsumowanie

Zgodnie z oczekiwaniami, zmodyfikowany kolagen przyczynił się pozytywnie do zwiększenia podatności na biorozkład filmów lateksowych. Dodatek adduktu wpływa także na wzrost elastyczności oraz będzie prawdopodobnie stanowił ochronę przed promieniowaniem ultrafioletowym. Ponadto uzyskano dobre wyniki dla kompozycji zawierających poli(alkohol winylowy), którego aplikacja wpływa na polepszenie właściwości mechanicznych błon oraz zwiększenie ich podatności do biorozkładu.

Literatura

- [1] Leja K., Lewandowicz G., 2010, Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers – a Review, Polish Journal of Environment Studies 255-26.
- [2] Tshela Ntumba Y.-H., Przepiorkowska A., Prochoń M., 2014, The Effect of Enzymatic Keratin Hydrolyzate on the Susceptibility of Cellulosic-Elastomeric Material to Biodecomposition, International Journal of Chemical, Nuclear, Metallurgical and Materials Engineering 8(6), 557-561.

[3] Ghanbarzadeh B., Almasi H., Biodegradation – Life of Science, ISBN 978-953-51-1154-2, 2013.

[4] Lu D. R., Xiao C. M., Xu S. J., 2009, Starch-based completely biodegradable polymer materials, eXPRESS Polymer Letters, 3(6), 366–375.

[5] Dorozhkin S. V., 2011, Biocomposites and hybrid biomaterials based on calcium orthophosphates, Biomater. 1(1), 3-56.

[6] Sionkowska A., Kozłowska J., 2010, Properties and modification of porous 3-D collagen/hydroxyapatite composites, International Journal of Biological Macromolecules, 52, 250–259.

[7] Pei Y., Yang J., Liu P., Xu M., Zhang X., Zhang L., 2013, Fabrication, properties and bioapplications of cellulose/collagen hydrolysate composite films, Carbohydrate Polymers, 92(2).

[8] Langmaier F., Mládek M., Mokrejš P., 2009, Hydrogels of collagen hydrolysate cross-linked with dialdehyde starch, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 98, 807–812.

[9] Langmaier F., Mokrejš P., Kolomaznik K., Mladek M., 2008, Biodegradable packing materials from hydrolysates of collagen waste proteins, Waste Management, 28(3), 549-556.

Justyna Wróbel, Magdalena Długosz-Lisiecka

justwrob@wp.pl, mdlugosz@mitr.p.lodz.pl

Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

Badanie rozkładu stężeń ^{210}Po i ^{210}Pb w mchach i porostach

Streszczenie:

W ramach badań dokonano analizy rozkładu stężeń dwóch radionuklidów ^{210}Pb i ^{210}Po w wybranych biomarkarach: mchach *Pleurozium schreberi*, *Polytrichum commune* i porostach z gatunku *Hypogymnia physodes*. W mchach aktywności radionuklidów zależą od możliwości akumulacyjnych poszczególnych części morfologicznych biomarkera. Zarówno stężenie ^{210}Pb jak i ^{210}Po wykazują charakterystyczne tendencje, przy czym największe ich zawartości, sięgające nawet wartości 850 Bq/kg zidentyfikowano w chwytниках mchów. Stosunki stężenia $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ wykazują sezonowe zmiany, co wskazuje na różny udział źródeł emisji tych izotopów w okresie letnim i zimowym. W przypadku gatunku porostu największe stężenie ^{210}Po sięgające około 250 Bq/kg zidentyfikowano we fragmentach plechy o największej powierzchni.

Słowa kluczowe: biomonitoring, ^{210}Pb i ^{210}Po w powietrzu, radionuklidy w środowisku

Wstęp:

W powietrzu atmosferycznym występuje cały szereg pierwiastków promieniotwórczych różnego pochodzenia. Dominującą część stanowią izotopy z naturalnych szeregów promieniotwórczych, głównie uranowo-radowego i torowego, które w wyniku działalności przemysłowej ulegają wzbogaceniu [1]. Szczególnie mocno wzbogacane są pierwiastki polonu i ołowiu. Polon ma wiele izotopów promieniotwórczych, spośród których najważniejszym i najtrwalszym jest ^{210}Po o czasie połowicznego zaniku 138,4 dni. ^{210}Po powstaje w powietrzu naturalnie w wyniku rozpadu ^{222}Rn , ale emitowany jest również w wyniku energetycznych procesów spalania i wysokotemperaturowych procesów technologicznych [2]. W wyniku takich procesów polon tworzy lotne związki i szybko kondensuje na drobnych pyłach, które łatwo przedostają się do atmosfery pomimo stosowania wielopoziomowych systemów odpylania [3]. Ponadto polon okazuje się być pierwiastkiem szkodliwym