

MARIJA S. NIKOLIĆ  
DEJAN POLETI  
JASNA ĐONLAGIĆ

Univerzitet u Beogradu,  
Tehnološko–metalurški fakultet,  
Karnegijeva 4, Beograd

NAUČNI RAD

678-13+547.461.4:628.477:615

## BIODEGRADABILNI POLIESTRI NA BAZI ĆILIBARNE KISELINE

*U radu su prikazane dve serije alifatskih biodegradabilnih kopoliestara na bazi ćilibarne kiseline: zasićenih kopoliestara sa adipinskom i nezasićenih sa fumarom kiselinom. Izućavan je uticaj sastava i strukture kopoliestara na fizićka, termićka i biodegradabilna svojstva ovih alifatskih kopoliestara. Biodegradabilnost polimera je ispitivana metodom enzimske razgradnje. Zasićeni alifatski kopoliestri ćilibarne kiseline pokazali su bolju biodegradabilnost u odnosu na nezasićene. Utvrćeno je da na biodegradabilnost zasićenih kopoliestara pored stepena kristalinićnosti utiće i krutost polimernih lanaca, dok je kod nezasićenih poliestara uticaj morfologije sferulita dominantan. Najveću biodegradabilnost u seriji zasićenih poliestara je pokazao poliestar sa 50 mol.% ostataka adipinske kiseline, dok su u seriji nezasićenih poliestara najveću biodegradabilnost imali kopoliestari sa 5 i 10 mol.% fumarne kiseline.*

Povećana upotreba polimera u svakodnevnom životu i samim tim povećanje polimernog otpada dovelo je do potrebe za ispitivanjem načina za zaštitu životne sredine koja je sve više ugroćena dosadašnjim načinom odlaganja ovog otpada. Po podacima iz 1991. godine polimerni otpad ćini 10% ukupnog otpada po masi i 25% ukupnog otpada po zapremini [1]. Pored pokušaja smanjenja polimernog otpada smanjenjem izvora istog (smanjenje mase ili zapremine predmeta od polimera), ponovnim korišćenjem proizvoda, recikliranjem ili upotrebom polimernog otpada kao izvora energije, biodegradacija polimera se sve više nameće kao potencijalno rešenje ovog problema [2] i moće se smatrati recikliranjem u širem smislu. Biodegradabilni polimeri su našli primenu za izradu ambalaće (folije i posude za jednokratnu primenu), u medicini: kao nosaći za kontrolisano doziranje lekova, kao implanti, hiruški konci, itd, a u poljoprivredi kao folije za zaštitu semena i komposta.

Od svih sintetskih polimera alifatski poliestri su najpogodniji za razvoj biodegradabilnih materijala jer su najpodloćniji biodegradaciji [3]. Komercijalnu primenu iz ove klase polimera su već našli poliestri sintetsani iz hidroksi kiseline kao što su poli(ε–kaprolakton), poli(β–hidroksibutirat) i poli(mlećnakiseline) [4–6]. Za razliku od poliesterara na bazi dikiselina i dialkohola koji se mogu sintetisati konvencionalnim industrijskim postupcima, sinteza ove vrste poliestra se izvodi mikroorganizmima ili poliadićcijama iz cikličnih monomera. S druge strane, ogranićenje za širu upotrebu alifatskih poliestara na bazi dikiselina i diola su loša mehanićka svojstva i niske temperature topljenja. Mehanićka svojstva se mogu poboljšati kontrolisanom sintezom poliestara velikih molarnih masa. Istraćivanja uslova sinteze novijeg datuma pokazala su da je upotrebom veoma efikasnih katalizatora, u reakcijama transesterifikacije i uz primenu vakuuma moćuće sintetisati alifatske poliestre na bazi dialkohola i di-

kiselina velikih molarnih masa [7]. Drugi način povećanja molarnih masa se postiće primenom koncepta kuplovanja dihidroksi–terminiranih oligomernih poliestara diizocijanatima, koji je primenjem u slućaju sinteze biodegradabilnih poli(estar–uretana) [8]. Poli(butilen sukcinat), PBS, je jedan od retkih alifatskih poliestra ćija je temperatura topljenja iznad 100°C. Mnoga istraćivanja su usmerena upravo na poboljšanje svojstava ovog poliestra: povećanje biodegradabilnosti bez pogoršanja mehanićkih i termićkih svojstava. Jedan od načina na koji se mogu modifikovati svojstva PBS je kopolimerizacija sa različitim dikiselinama ili diolima. Vršena su ispitivanja kopoliestara PBS–a modifikovanih tereftalnom kiselinom [9,10], različitim alifatskim kiselinama [11], etilenglikolom [12], poli(etilenoksid) glikolom [13]. Ustanovljeno je da biodegradabilnost kopoliestara zavisi od hemijske strukture, raspodele sekvenci, stepena kristalinićnosti, strukture kristalita i temperature topljenja.

Pored hemijske strukture, prisustva funkcionalnih grupa, odnosa hidrofилности–hidrofobnosti, krutosti polimernih lanaca i nadmolekulska struktura ima uticaja na biodegradabilnost [14]. Stepен kristalinićnosti je jedan od faktora koji ima najveći uticaj na biodegradabilnost polimera [7,15]. Kopolimeri u odnosu na homopolimere imaju niće stepene kristalinićnosti, što je vrlo povoljno svojstvo s aspekta biodegradabilnosti. Kopolimerizacijom sa alifatskim kiselinama dobijaju se kopoliestri nižih temperatura topljenja, dok se kopolimerizacijom sa aromatskim kiselinama mogu dobiti kopoliestri viših temperatura topljenja, ali se ovim putem u lance polimera uvode aromatske strukture koje nisu podloćne biodegradaciji. Kopolimerizacijom sa poli(etilenoksid) glikolom se postiće povećanje hidrofилности polimernog materijala što pogoduje razvoju mikroorganizama, odnosno povećava biodegradabilnost polimera.

Sinteza biodegradabilnih alifatskih poliestara iz diola i dikiselina, poznatih pod komercijalnim nazivom Bionolle (Showa High polymer), je prvi put prikazana 1990. godine [12]. Industrijska proizvodnja ovih poliestara u pilot–postrojenju kapaciteta 10 tona godišnje je ostvarena 1991. godine, a od 1993. godine se izvodi u semi–pilot postrojenju kapaciteta 3000 tona godišnje.

Adresa autora: J. Đonlagić, Tehnološko–metalurški fakultet, Karnegijeva 4, Beograd  
Rad prihvaćen: Oktobar 14, 2003

Ovi alifatski biodegradabilni kopoliestri su semi-kristalni polimerni materijali i mogu se prerađivati na opremi uobičajenoj za prerađu poliolefina, brizganjem, ekstruzijom ili duvanjem [16]. Odlična biodegradabilnost ovih sintetskih poliestara, odnosno uticaj strukture poliestara na brzinu degradacije u aktiviranom mulju, zemlji i kompostu je potvrđena [17]. Montaudou i saradnici [11] su izučavali enzimsku razgradnju alifatskih kopoliestara na bazi ćilibarne, adipinske i sebacinske kiseline u prisustvu lipaze *Rhizopus arrhizus* i rezultati su pokazali da se kopoliestri brže razgrađuju u odnosu na homopoliestre usled smanjenja stepena kristaliničnosti.

Takođe, modifikacija alifatskih poliestara uvođenjem dvostrukih veza u osnovne polimerne lance može da dovede do poboljšanja mehaničkih i termičkih svojstava polimera. Uticaj povećanja dužine polimernih lanaca kao i stepena umreženosti na biodegradabilnost nezasićenih alifatskih poliestara na bazi maleinske kiseline je izučavan [18]. Od nezasićenih alifatskih poliestara najviše je izučavan poli(propilen fumarat), koji se primenjuje u medicini. Ovaj nezasićenih poliestar može uspešno da se sintetiše visokotemperaturnim polikondenzacijama bez prisustva sporednih reakcija adicije na dvostruku vezu, pažljivim izborom katalizatora [22]. Prisustvo vrlo reaktivnih fumaratnih dvostukih veza omogućava kopolimerizaciju sa monomerima vinilnog tipa i formiranje matrica za biodegradabilne kompozite i cemente za kosti.

U okviru ovog rada su prikazane dve serije alifatskih kopoliestara na bazi ćilibarne kiseline. Prvoj seriji pripadaju kopoliestri sa adipinskom kiselinom, dok drugu seriju čine kopoliestri ćilibarne i nezasićene fumarne kiseline. Pored strukture i sastava ispitana su termička i fizička svojstva sintetisanih kopoliestara, kao i njihova biodegradabilnost u rastvorima enzima u cilju izučavanja uticaja hemijske i nadmolekulske strukture na biodegradabilnost.

## EKSPERIMENTALNI DEO

### Sinteza poliestra

Za sintezu biodegradabilnih homopoliestara i kopoliestara ćilibarne kiseline korišćen je postupak visokotemperaturne polikondenzacije. Sintetisane su dve serije alifatskih zasićenih i nezasićenih poliestara. Zasićeni poliestri su na bazi ćilibarne i adipinske kiseline (PBSA-serija), a nezasićeni na bazi ćilibarne i fumarne kiseline (PBSF-serija). Obe serije poliestara su sintetisane reakcijom transesterifikacije u rastopu polazeći od odgovarajućih dimetilestara i 1,4-butandiolu u prisustvu titan(IV)-butoksida,  $Ti(OBu)_4$ , kao katalizatora. Nakon završetka prve faze u kojoj se izdvaja metanol kao sporedni proizvod u drugoj fazi na sniženom pritisku se izvodi polikondenzacija nastalih oligomera na 200°C uz izdvajanje viška butandiolu. Detaljan opis postupka sinteze reakcijom transesterifikacije prikazan je u prethodnim radovima [19–21].

### $^1H$ NMR spektroskopija

Hemijski sastav i struktura poliestra su utvrđeni  $^1H$  NMR spektroskopijom na aparatu "Varian-GEMINI-200"

(200 MHz). Uzorci poliestara su rastvarani u deuterisanom hloroformu, a kao referentni standard je korišćen tetrametilsilan.

### Viskozimetrija

Obe serije alifatskih poliestara okarakterisane su određivanjem graničnih viskozitetnih brojeva. Granični viskozitetni brojevi su određivani pomoću Ubbelohde-ovog viskozimetra na 25°C u hloroformu.

### Dinamička mehanička spektroskopija

Kompleksni dinamički viskoziteti su određeni u ogleđima dinamičkog smicanja rastopa između paralelnih ploča. Merenja su vršena na instrumentu "Rheometrics RMS-605" na temperaturi 130°C i pri frekvenciji od 6,28 rad/s. Pastile su pripremane presovanjem u trodelnom kalupu iz rastopa. Prečnik pastila iznosio je 25 mm, a debljina oko 1,3 mm.

### Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija

Temperature i promene entalpija topljenja sintetisanih poliestara su određene diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom. Korišćen je aparat "Perkin Elmer DSC-2". Uzorci su ispitivani u atmosferi azota pri brzini zagrevanja od 10°C/min.

### Difrakcija rendgenskih zraka na velikim uglovima

Difraktogrami poliestara su dobijeni na aparatu "Phillips PW 1710" (PBSA-serija) i "Siemens D500" (PBSF-serija) korišćenjem bakarne anode ( $CuK\alpha$  linija). Merenja su vršena na vrednostima Bragovog ugla  $2\theta$  od 5 do 35°. Iz odnosa površina pikova dobijenih dekonvolucijom krive difraktograma određen je stepen kristaliničnosti poliestara. Pikovi su aproksimirani pikovima čiji je oblik odgovarao obliku Voigt-ove raspodele. Uzorci koji su korišćeni u ogleđima difrakcije rendgenskih zraka su bili u obliku pastila za PBSA seriju. Za PBSF seriju korišćeni su uzorci u obliku filmova dobijenih iz rastopa.

### Enzimska razgradnja

Ispitivanja su vršena na filmovima poliestara dimenzija 10x40 mm<sup>2</sup> i debljine oko 200 µm koji su dobijeni iz rastopa. Za dobijanje filmova poliestara korišćena je laboratorijska presa sa grejnim pločama. Poliestri su zagrevani na 30°C iznad temperature topljenja u aluminijskom kalupu i na rastop je primenjivan pritisak u trajanju od 30 s.

Za ispitivanje biodegradabilnosti poliestara korišćeni su enzimi lipaze. Prva serija poliestara na bazi ćilibarne i adipinske kiseline ispitivana je korišćenjem lipaze *Candida cylindracea* firme SIGMA. Filmovi poliestara su inkubirani u rastvoru enzima 9, 24, 48, 70 i 90 časova na 30°C. Rastvor enzima je pripremljen u fosfatnom puferu (pH = 7,00 ± 0,01) i koncentracija enzima je iznosila oko 1 mg/cm<sup>3</sup>. Posle određenog perioda inkubacije filmovi su uklanjani iz rastvora, ispirani destilovanom vodom i sušeni u vakuum sušnici na sobnoj

temperaturi do konstantne mase. Na osnovu srednje vrednosti promene mase dva uzorka procenjavana je biodegradabilnost. Paralelno sa testovima enzimske razgradnje za svaki poliestar rađeni su i blanko testovi bez dodatka enzima (hidrolitička degradacija).

Za drugu seriju poliestara na bazi ćilbarne i fumarne kiseline korišćena je lipaza *Rhizopus arrhizus* firme ALDRICH. Filmovi poliestara su izlagani dejstvu enzima 48, 124 i 240 časova. Testovi su rađeni u duplikatu dok je paralelno rađena slepa proba (blanko test) bez dodatka enzima. Temperatura inkubacije je bila 37°C, a testovi su izvođeni uz mućkanje brzinom od 100 rpm. Nakon određenog vremenskog perioda filmovi poliestara su uklanjani iz rastvora, ispirani destilovanom vodom i sušeni u vakuum sušnici do konstantne mase. Nakon degradacije određen je gubitak mase uzoraka.

### Optička mikroskopija

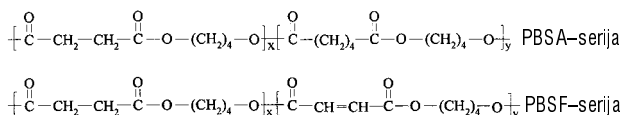
Površina filmova poliestara je posmatrana optičkim mikroskopom pre i posle testa biorazgradivosti. Ispitivanja su vršena mikroskopom "JENA Carl Zeiss" u odbijenoj svetlosti. Uzorci su posmatrani bez ikakve predhodne mehaničke obrade.

## REZULTATI I DISKUSIJA

### Struktura poliestara

Analizirane su dve serije alifatskih poliestara na bazi ćilbarne kiseline: zasićenih sa adipinskom kiselinom kao drugim komonomerom (PBSA-serija) i nezasićenih modifikovanih sa fumarinom kiselinom (PBSF-serija).

Strukturne formule sintetisanih alifatskih zasićenih i nezasićenih poliestara su prikazane sledećom šemom:



U okviru PBSA-serije pored dva homopoliestra, poli(butilensukcinata) (PBS) i poli(butilenadipata) (PBA), sintetisana su i tri kopoliestra poli(butilensukcinat-co-butilenadipat) (PBSA) sa 25, 50 i 75 mol% adipinske kiseline. U okviru PBSF serije sintetisan je PBS i četiri kopoliestra poli(butilensukcinat-co-butilenfumarat) (PBSF) sa 5, 10, 15 i 20 mol% ostataka fumarne kiseline. Nakon sinteze poliestrima obe serije je određen sastav <sup>1</sup>H NMR spektroskopijom, dok su molarne mase procenjene na osnovu graničnih viskozitetnih brojeva i kompleksnih dinamičkih viskoziteta rastopa. Dobijene vrednosti su sumirane u tabeli 1 i tabeli 2.

U okviru prve serije primetno je da je manja ugradnja sukcinatnih jedinica (BS) za oko 2%, dok se kod druge serije može primetiti smanjen sadržaj fumaratnih jedinica (BF) za oko 2,5% u odnosu na sastav reakcione smeše. Uzimajući u obzir grešku određivanja sastava na osnovu <sup>1</sup>H NMR spektroskopije može se zaključiti da sastav kopoliestara pokazuje dobro slaganje sa sastavom reakcione smeše. Takođe je na osnovu <sup>1</sup>H NMR

Tabela 1. Sastav reakcione smeše, sastav poliestara, granični viskozitetni brojevi i kompleksni dinamički viskoziteti rastopa serije zasićenih poliestara (PBSA-serija)

Table 1. Composition of the reaction mixture, composition of the copolyesters, intrinsic viscosities and Newtonian complex viscosity of the saturated copolyesters (PBSA-series)

Polimer <sup>a</sup>	Sastav reakcione smeše (BS/BA)	Sastav poliestara (BS/BA) <sup>b</sup>	[η], cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	η*, Pas 1 Hz, 130°C
PBS	100/0	100/0	82,8	248
PBSA-25	75/25	74/26	59,0	53,0
PBSA-50	50/50	48/52	46,2	13,4
PBSA-75	25/75	23/77	57,1	32,0
PBA	0/100	0/100	70,0	85,8

<sup>a</sup>PBS – poli(butilensukcinat); PBA – poli(butilenadipat);

PBSA – poli(butilensukcinat-co-butilenadipat)

<sup>b</sup>Određen iz NMR spektara

Tabela 2. Sastav reakcione smeše, sastav poliestara, granični viskozitetni brojevi i kompleksni dinamički viskoziteti rastopa serije nezasićenih poliestara (PBSF-serija)

Table 2. Composition of the reaction mixture, composition of the copolyesters, intrinsic viscosities and Newtonian complex viscosity of the unsaturated copolyesters (PBSF-series)

Polimer <sup>a</sup>	Sastav reakcione smeše (BS/BF)	Sastav poliestara (BS/BF) <sup>b</sup>	[η], cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	η*, Pas 1 Hz, 130°C
PBS1	100/0	100/0	50,1	10,8
PBSF-5	95/5	96/4	44,1	11,9
PBSF-10	90/10	91,5/8,5	62,8	45
PBSF-15	85/15	87/13	87,1	153,6
PBSF-20	80/20	82,5/17,5	74,2	72,7

<sup>a</sup>PBS – poli(butilensukcinat);

PBSF – poli(butilensukcinat-co-butilenfumarat)

<sup>b</sup>Određen iz NMR spektara

spektara utvrđeno da se pri sintezi nezasićenih poliestara nisu odigravale sporedne reakcije na dvostrukoj vezi što je primećeno pri sintezi sličnih kopoliestara uz upotrebu drugih katalizatora [22]. Odabrani reakcioni uslovi, kao i katalizator korišćen u ovim sintezama pokazali su se dobrim za sintezu obe vrste zasićenih i nezasićenih kopoliestara.

Da bi se sintetisali poliestri velikih molarnih masa potrebno je raditi sinteze na višoj temperaturi ili duže vreme [23]. Pri sintezi poliestara nije korišćen termički stabilizator iako su alifatski poliestri termički nestabilni. Zbog toga su sinteze rađene na 200°C, a vođene duže vreme (od 9 do 20 h u zavisnosti od sastava reakcione smeše). U okviru prve serije poliestara na bazi adipinske i ćilbarne kiseline granični viskozitetni brojevi se kreću u granicama od 46,2 do 82,8 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, dok se kompleksni dinamički viskoziteti kreću u granicama od 13,4 do 248 Pas i imaju isti trend kao i granični viskozitetni broj. U okviru ove serije primetno je da su vrednosti graničnog viskozitetnog broja, kao i kompleksnog dinamičkog viskoziteta kopoliestara niže od odgovarajućih vrednosti za

homopoliestre, odnosno da su homopoliestri velikih molarnih masa uspješnije sintetisani od kopoliestara. U okviru druge serije trendovi graničnih viskozitetnih brojeva i kompleksnih dinamičkih viskoziteta su obrnuti. Sa povećanjem udela fumarne kiseline primetan je porast  $[\eta]$  i  $\eta^*$ , sem za PBSF-20. Porast molarnih masa kopoliestara sa povećanjem udela nezasićenja može se pripisati većoj reaktivnosti dimetilfumarata, što se takođe može uočiti i po vremenu trajanja reakcije polikondenzacije koje se skraćuje sa povećanjem udela nezasićenja. Pad u  $[\eta]$  i  $\eta^*$  kod kopoliestra sa najvećim udelom nezasićenja ne mora biti posledica manje molarne mase ovog kopoliestra, već odraz razgranatosti lanaca do koje je došlo zbog reakcija na dvostrukim vezama. Sintaza kopoliestra ove serije sa više od 20% fumarne kiseline nije se pokazala uspešnom upravo zbog intenzivnijih reakcija na dvostrukim vezama koje su dovele do umrežavanja i formiranja nerastvornog gela.

Može se zaključiti da su odabrani reakcioni uslovi, kao i katalizator koji je korišćen omogućili sintezu kopoliestara relativno dobrih molarnih masa, od kojih je mogu lako dobiti filmovi iz rastopa i rastvora.

### Termička svojstva

Diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom određene su temperature topljenja i odgovarajuće promene entalpija topljenja kopoliestara. Na slici 1 prikazani su termogrami dobijeni za seriju zasićenih (A) i nezasićenih (B) poliestara. Temperature topljenja su određene kao maksimumi, a promene entalpija topljenja kao površine pikova topljenja. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 3 i tabeli 4.

Sam izgled endotermi topljenja pokazuje mnogo veće razlike u seriji zasićenih poliestara, dok su razlike u seriji nezasićenih kopoliestara dosta manje. Temperature topljenja serije zasićenih poliestara se kreću od 39 do 114°C i pokazuju minimum kod poliestra sa 23% sukcinatnih jedinica (slika 2). Kod serije nezasićenih poliestara razlike u temperaturama topljenja nisu izražene i

Tabela 3. Termička svojstva poliestra na bazi ćilibarne i adipinske kiseline (PBSA-serija)

Table 3. Thermal properties of the synthesized polyesters based on succinic and adipic acid (PBSA series)

Polimer	$T_m$ , °C	$\Delta H_m$ , J/g	$\Delta H_m^0$ , J/g	$X_{C-DSC}$ , %	$X_{C-WAXS}$ , %
PBS	114	93,4	110,5	84,5	35,1
PBSA-25	89	41,0	116,9	35,1	25,7
PBSA-50	48	26,9	123,2	21,8	14,9
PBSA-75	39	41,4	129,4	32,0	25,2
PBA	58	53,2	135,0	39,4	27,3

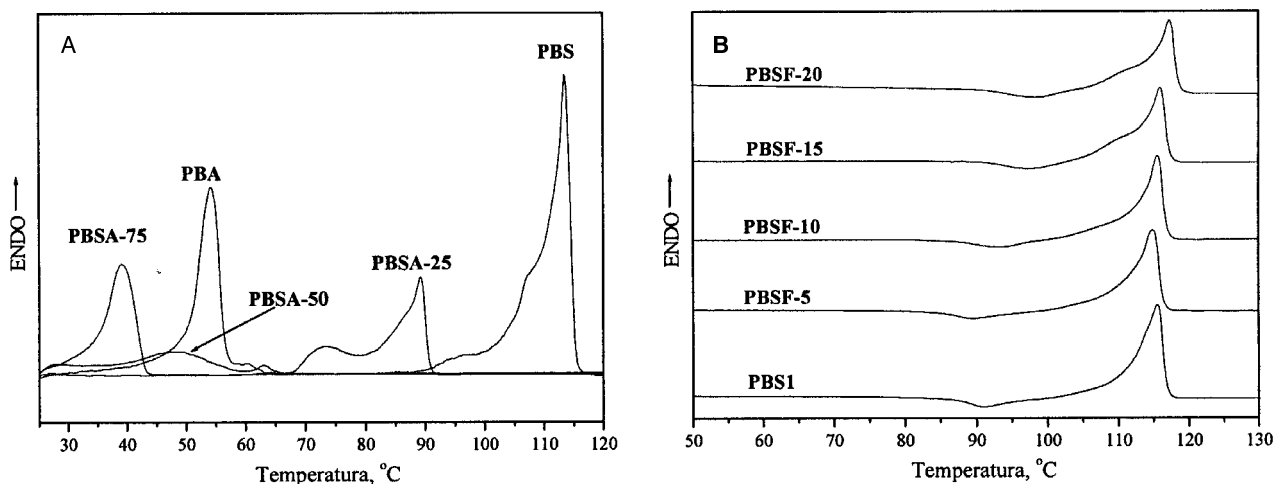
Tabela 4. Termička svojstva poliestra na bazi ćilibarne i fumarne kiseline (PBSF-serija)

Table 4. Thermal properties of the synthesized polyesters based on succinic and fumaric acid (PBSF series)

Polimer	$T_m$ , °C	$\Delta H_m$ , J/g	$\Delta H_m^0$ , J/g	$X_{C-DSC}$ , %	$X_{C-WAXS}$ , %
PBS1	115,4	84,5	110,5	76,5	50,9
PBSF-5	114,8	77,8	109,0	71,3	51,8
PBSF-10	115,5	76,5	106,7	71,7	48,6
PBSF-15	115,9	73,1	104,7	69,8	48,4
PBSF-20	117,2	70,9	102,7	69,0	47,1

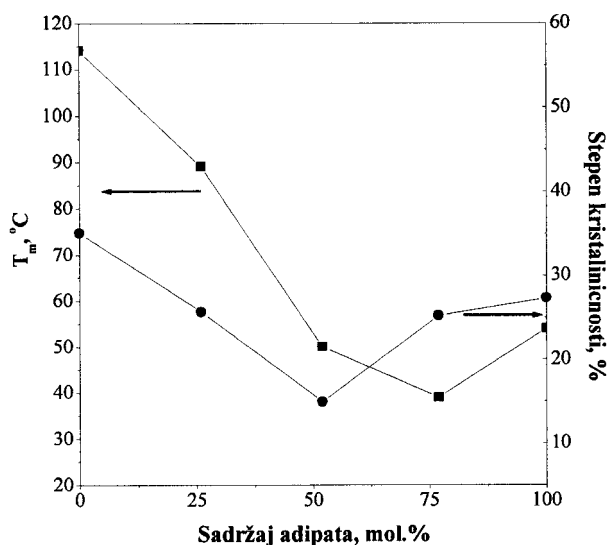
pokazuju rastući trend sa porastom udela nezasićenih, rigidnih jedinica u lancu polimera. Promene entalpija topljenja kod serije zasićenih poliestara takođe pokazuju minimum (za kopoliestar sa 48% sukcinatnih jedinica). U seriji nezasićenih poliestara, za razliku od temperatura topljenja, promene entalpija topljenja blago opadaju sa povećanjem udela fumaratnih jedinica.

Na osnovu promena entalpija topljenja određenih iz DSC krivih određeni su stepeni kristaliničnosti, koji su takođe dati u tabelama. Stepene kristaliničnosti su određeni iz odnosa promene entalpija topljenja poliestara i teorijske vrednosti promene entalpije topljenja savršeno kristalnih polimera  $\Delta H_m^0$ . Vrednosti  $\Delta H_m^p$  su izračunate



Slika 1. DSC termogrami sintetisanih zasićenih (A) i nezasićenih (B) poliestara

Figure 1. DSC thermograms of the synthesized saturated (A) and unsaturated (B) polyesters



Slika 2. Zavisnost temperature topljenja i stepena kristaliničnosti od sastava poliestra PBSA-serije

Figure 2. Change in melting temperature and degree of crystallinity of the polyesters as a function of the composition (PBSA-series)

na osnovu doprinosa grupa [24], uzimajući u obzir sastav kopolijestara određen  $^1\text{H}$  NMR spektroskopijom. I u seriji zasićenih i u seriji nezasićenih polijestara kopolijestri imaju niže vrednosti stepena kristaliničnosti u odnosu na homopolijestre. I ovde se primećuju dosta manje razlike među polijestrima PBSF-serije, dok se kod PBSA-serije stepen kristaliničnosti znatno razlikuje među polijestrima. Kako je stepen kristaliničnosti jedan od faktora koji ima najveći uticaj na biodegradabilnost, smanjena vrednost stepena kristaliničnosti kopolijestara upućuje na pretpostavku da će njihova biodegradabilnost biti veća u odnosu na homopolijestre.

#### Difrakcija rendgenskih zraka na širokim uglovima

Difrakcijom rendgenskih zraka na širokim uglovima (WAXS) određen je stepen kristaliničnosti i dobijen detaljniji uvid u kristalnu strukturu polijestara. Difraktogrami

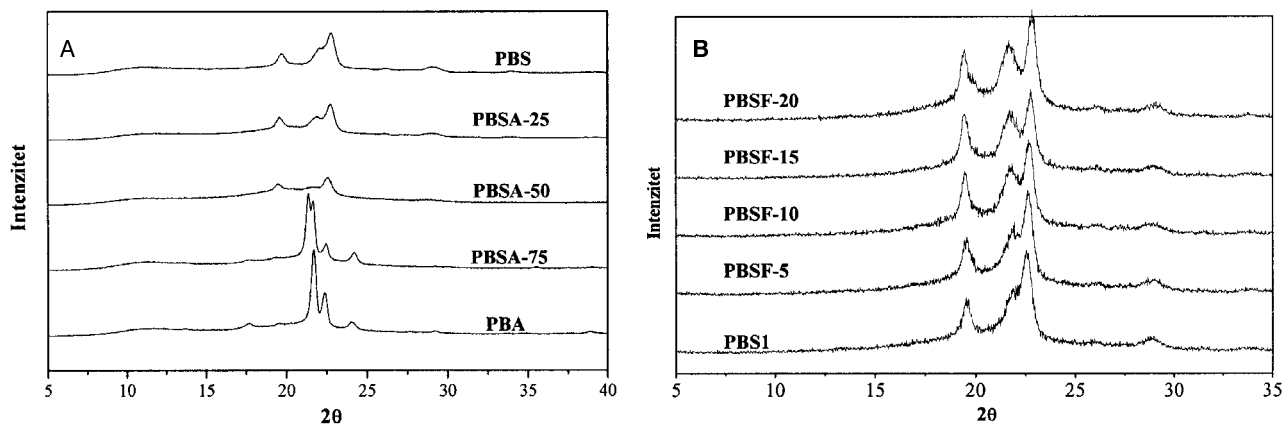
poliestra dobijeni difrakcijom rendgenskih zraka na velikim uglovima prikazani su na slici 3.

Kao što se sa slike 3(A) može videti pikovi na difraktogramu poli(butilensukcinata) javljaju se na  $2\theta = 19,72$  (Millerovi indeksi  $11\bar{1}$  i 002);  $22,07$  (012);  $22,80$  (110);  $26,20$  ( $12\bar{1}$ ) i  $29,09^\circ$  (111). Kod homopolijestara poli(butilenadipata) pikovi se javljaju na vrednostima  $2\theta = 17,62$  (002);  $21,69$  (110);  $22,38$  (020);  $24,07$  (021) i  $29,196^\circ$  (120). Ranije je utvrđeno da poli(butilensukcinat) kristališe u monoklinoj kristalnoj rešetci sa parametrima  $a = 0,523$  nm,  $b = 0,908$  nm,  $c = 1,079$  nm i  $\beta = 123,807$  [25]. Ranija ispitivanja su pokazala da se poli(butilenadipat) javlja u dve različite kristalne modifikacije: monoklinoj i ortorombičnoj [26]. Iz difraktograma poli(butilenadipata) može se zaključiti da polimer kristališe u monoklinoj kristalnoj ćeliji sa parametrima:  $a = 0,670$  nm,  $b = 0,800$  nm,  $c = 1,420$  nm i  $\beta = 45,5^\circ$ . Difraktogrami kopolijestara pokazuju da kopolijestri sa 50 i 75 mol.% ostataka ćilibarne kiseline imaju istu kristalnu formu kao i poli(butilensukcinat). Sa smanjenjem sadržaja ćilibarne kiseline pikovi karakteristični za PBS su manje izraženi i pomereni ka nižim vrednostima  $2\theta$  što ukazuje na blago povećanje dimenzija jedinične ćelije. Difraktogram uzorka PBSA-75 pokazuje i dodatni pik na  $21,37^\circ$  ( $2\theta$ ) koji ukazuje na pojavu nove sredenosti na rastojanju  $d = 0,416$  nm.

Najveći stepen kristaliničnosti je bio kod PBS-a, a najmanji kod kopolijestara sa 50% ostataka ćilibarne kiseline. Vrednosti stepena kristaliničnosti određene na osnovu promena entalpija topljenja i iz difraktograma pokazuju isti trend dok su vrednosti dobijene iz difraktograma manje od vrednosti dobijenih na osnovu DSC analize. Niže vrednosti stepena kristaliničnosti koje se dobijaju iz WAXS-a posledica su nepravilnosti i defekata kristalne rešetke [27].

Na slici 3(B) prikazani su difraktogrami kopolijestara PBSF serije sa različitim stepenom nezasićenja dobijeni difrakcijom rendgenskih zraka na širokim uglovima, snimljeni na polimernim filmovima.

Karakteristični pikovi na difraktogramu poli(butilensukcinata) nalaze se na vrednostima  $2\theta = 19,57$ ;  $21,74$ ;  $22,60$ ;  $25,97$  i  $28,86^\circ$ . Sa porastom nezasićenja pik na



Slika 3. Difraktogrami serije zasićenih (A) i serije nezasićenih (B) polijestara sa različitim sadržajem PBS  
Figure 3. X-ray diffraction diagrams of the saturated (A) and unsaturated (B) polyesters with changing PBS content

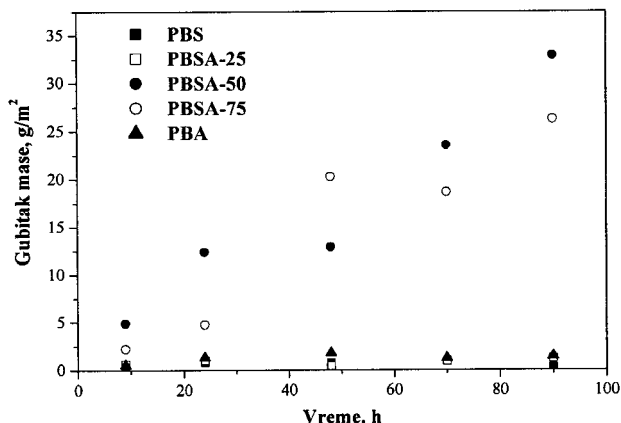
21,64 biva sve izraženiji. Karakteristični pikovi za PBSF-20 nalaze se na vrednostima  $2\theta = 19,49; 21,64; 22,88; 26,13$  i  $29,20^\circ$ . Sa povećanjem stepena nezasićenja uočava se pomeranje pikova ka višim vrednostima  $2\theta$  što se može pripisati smanjenju jedinične ćelije. Položaji pikova u difraktogramima pokazuju da nema promene u vrsti kristalne rešetke pri uvođenju nezasićenih veza i da kopoliestri kao i PBS kristališu u monoklinoj kristalnoj rešeci.

Stepeni kristaliničnosti određeni na osnovu difraktograma su kao i kod prve serije manji od stepena kristaliničnosti određenih na osnovu entalpija topljenja. Stepenn kristaliničnosti se manje menja sa promenom sastava poliestara u ovoj seriji u odnosu na seriju zasićenih poliestara. Interesantno je primetiti da se stepenn kristaliničnosti PBS sintetisanog za prvu seriju dosta razlikuje od stepena kristaliničnosti PBS1 sintetisanog u drugoj seriji. Na osnovu razlike u molarnoj masi poliestara očekivalo bi se da je stepenn kristaliničnosti poliestra sa manjom molarnom masom PBS1 manji od stepena kristaliničnosti poliestra sa većom molarnom masom PBS. Ovakva očekivana razlika u stepenu kristaliničnosti je i dobijena na osnovu DSC merenja, dok je WAXS analizom dobijena mnogo veća i suprotna razlika. WAXS analiza prve serije je rađena na pastilama debljine oko 2 mm dobijenih iz rastopa, dok je WAXS analiza druge serije rađena na filmovima debljine oko 200  $\mu\text{m}$  dobijenim takođe iz rastopa poliestara. Kod tankih filmova je lakša kristalizacija u odnosu na kristalizaciju poliestara u pastilama, čime se može objasniti ovakva razlika u stepenu kristaliničnosti.

### Enzimska razgradnja

Biodegradabilnost poliestara PBSA-serije ispitivana je korišćenjem enzima lipaze *Candida cylindracea* u puferskom rastvoru na  $30^\circ\text{C}$ . Biodegradabilnost je procenjavana na osnovu gubitaka masa uzoraka posle određenog vremena inkubacije. Uzorci poliestara u obliku filmova izlagani su dejstvu enzima 9, 24, 48, 70 i 90 časova. Vremenska zavisnost gubitaka mase poliestara prikazana je na slici 4.

Paralelno sa testovima enzimske razgradnje rađeni su i blanko testovi bez dodatka enzima. Gubici masa uzoraka u blanko testovima (hidrolitička razgradnja) su zanemarljivi (0,1–0,8% u zavisnosti od vremena izvođenja eksperimenta) u poređenju sa gubicima masa usled enzimske razgradnje. Sa slike 4 se može uočiti da se gubici masa skoro linearno povećavaju sa vremenom za kopoliestre PBSA-75 i PBSA-50, dok je za homopoliestre i kopoliestar PBSA-25 gubitak mase dosta manji za isti vremenski period. Dosadašnja ispitivanja vršena na kopoliestrima poli(butilensukcinata-co-butilenadipata) sa 20, 30, 50 i 70 mol.% ostataka adipinske kiseline enzimom *Rhizopus arrhizus* na  $37^\circ\text{C}$  pokazala su slične zavisnosti gubitaka masa u seriji ove vrste kopoliestrara, dok se može primetiti da se lipazom *Rhizopus arrhizus* degradacija brže odvija [11]. Može se zaključiti da je *Candida cylindracea* podjednako specifična kao i lipaza



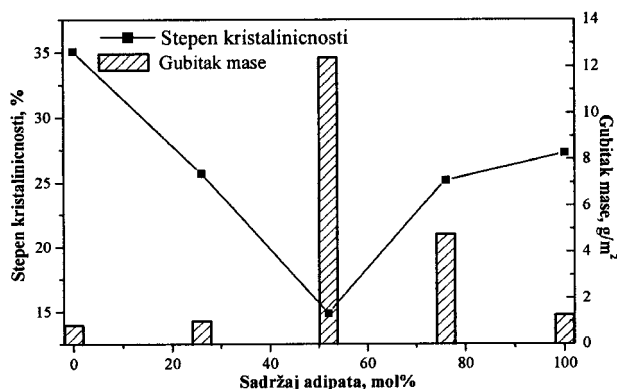
Slika 4. Zavisnost gubitka mase od vremena inkubacije za seriju zasićenih poliestara u prisustvu lipaze *Candida cylindracea*  
Figure 4. The dependence of the weight loss of the saturated copolyesters on incubation time in the presence of *Candida cylindracea* lipase

*Rhizopus arrhizus*, ali manje efikasan enzim u razgradnji ovih poliestara.

Ranija ispitivanja su pokazala da je poli(butilenadipat) degradabilniji od poli(butilensukcinata) [28]. Naša ispitivanja su potvrdila da razlika u biodegradabilnosti ovih poliestara postoji iako možda nije toliko izražena. Kada bi samo hemijska struktura imala uticaj na biodegradabilnost očekivalo bi se da se sa povećanjem udela ostataka adipinske kiseline degradabilnost kopoliestara linearno povećava. Na slici 5 prikazana je zavisnost gubitka mase od sastava poliestara koji su izlagani dejstvu enzima 24 časa.

Uočljivo je da razgradivost (to jest gubitak mase) nije linearna funkcija sastava, već postoji maksimum za sastav kopoliestara od 50 mol% ostataka adipinske kiseline. Na istom dijagramu prikazana je i zavisnost stepena kristaliničnosti od sastava kopoliestara i može se primetiti da je ova zavisnost približno obrnuto proporcionalna zavisnosti biodegradabilnosti od sastava. Poliestar sa najmanjim stepenom kristaliničnosti ima najveću biodegradabilnost. Ovakvi rezultati su u saglasnosti sa ranijim ispitivanjima koja pokazuju da stepenn kristaliničnosti polimera ima najveći uticaj na biodegradabilnost.

Uočljivo je da poliestri PBSA-25 i PBSA-75, iako imaju slične vrednosti stepena kristaliničnosti pokazuju veliku razliku u biodegradabilnosti izraženiju sa povećanjem vremena inkubacije. Ovakva razlika se može objasniti na osnovu različite temperature topljenja kopoliestara. Iz jednačine  $T_m = \Delta H_m / \Delta S_m$  i na osnovu vrednosti promena entalpija topljenja (tabela 3) koje su skoro iste za navedena dva kopoliestra očigledno je da razlika u temperaturama topljenja potiče od razlike u promenama entropija topljenja. Promena entropije topljenja zavisi od krutosti lanaca polimera, te se ovakva razlika u promenama entropije topljenja kopoliestara može pripisati razlici u krutosti njihovih lanaca, što se odražava i na razliku u biodegradabilnosti. Kopoliestar PBSA-75 koji ima veću vrednost promene entropije topljenja poseduje fleksibilnije lance koji se lakše mogu "uklopiti" u aktivni centar enzima, za razliku od poliestra



Slika 5. Zavisnost gubitka mase u testovima enzimske razgradnje u puferskom rastvoru lipaze *Candida cylindracea* posle 24 h i stepena kristaliničnosti od sastava kopoliestara PBSA-serije  
Figure 5. Dependence of the weight loss of the saturated polyesters degraded for 24 h in a buffer solution of *Candida cylindracea* lipase, and the degree of crystallinity versus the polyester composition for the PBSA-series

PBSA-25 čija niska vrednost promene entropije topljenja ukazuje na povećanu krutost lanca. Može se zaključiti da pored kristaliničnosti i krutost, to jest fleksibilnost, polimernog lanca ima uticaj na biodegradabilnost.

Površina uzoraka poliestara izlaganih dejstvu enzima 90 časova ispitivana je optičkim mikroskopom u odbijenoj svetlosti. Takođe je ispitivana površina uzoraka koji su bili inkubirani u puferskom rastvoru bez dodatka enzima (blanko testovi) i površine kontrolnih, nedegradiranih uzoraka.

Na slikama 6 i 7 predstavljene su fotografije uzoraka homopoliestra poli (butilensukcinata) i kopoliestra sa 50 mol.% ostataka adipinske kiseline, PBSA-50.

Jasno je uočljiva razlika u izgledu površine kontrolnog uzorka PBS i PBSA-50. Kod kontrolnog uzorka poli(butilensukcinata) koji ima najveći stepen kristaliničnosti jasno su uočljiva kristalna zrna. Ranije je objavljeno da poli(butilensukcinat) kristališe u formi sferulita koji pokazuju Malteške krstove u polarizovanoj svetlosti [29]. Kod kontrolnog uzorka PBSA-50 koji ima najmanji ste-

pen kristaliničnosti ne može se videti ovakva struktura. Može se pretpostaviti da PBSA-50 ne kristališe u formi sferulita ili su sferuliti tako mali da se sa datim uvećanjem ne mogu jasno videti. Površina uzorka PBSA-50 nakon degradacije je toliko neravna da izgleda potpuno zatamnjeno zbog neefikasnog odbijanja svetlosti sa neravne površine. Kod poli(butilensukcinata) površina uzorka nije tako mnogo erodirana, još uvek su uočljive granice zrna, ali su one manje oštre. Može se pretpostaviti da pored stepena kristaliničnosti i forma u kojoj polimerni lanci kristališu ima uticaja na tok degradacije.

Biodegradabilnost nezasićenih alifatskih poliestara ispitivana je korišćenjem enzima lipaze *Rhizopus arrhizus* na 37°C. Uzorci su inkubirani 48, 124 i 240 časova. Paralelno su rađeni i blanko testovi bez dodatka enzima. Na slici 8 prikazan je gubitak mase poliestara za različita vremena izlaganja dejstvu enzima. Na istom dijagramu su predstavljeni gubici masa u blanko testovima za 240 časova inkubacije.

Iako je korišćen enzim visoke efikasnosti [3], kao što se sa dijagrama može videti gubici masa poliestara nisu značajni u poređenju sa gubicima masa zasićenih alifatskih poliestara. Gubici masa u testovima enzimske razgradnje uporedivih su veličina sa gubicima masa u blanko testovima (hidrolitička razgradnja). Najveće gubitke masa imali su poli(butilensukcinat) i kopoliestri sa 5 i 10 mol.% ostataka fumarne kiseline. Kopoliestri sa 15 i 20 mol.% ostataka fumarne kiseline najmanje su podložni razgradnji pod dejstvom enzima. U isto vreme ovi kopoliestri pokazuju najmanje gubitke masa pri hidrolitičkoj razgradnji.

Gubici masa poliestra u testovima hidrolitičke razgradnje pokazuju da se sa povećanjem udela nezasićenja smanjuju gubici masa u blanko testovima. Poli(butilensukcinat) ima približno iste gubitke masa u testovima hidrolitičke i enzimske razgradnje, dok su gubici masa kod kopoliestara veći u testovima enzimske razgradnje od gubitaka masa u blanko testovima, te se degradacija kod ovih poliestara može pripisati dejstvu enzima.

PBS-N

PBS-B

PBS-D

Slika 6. Mikrofotografije površine uzoraka PBS izlaganog dejstvu enzima 90 h (PBS-D), korišćenog u blanko testovima (PBS-B) i kontrolnog uzorka (PBS-N)

Figure 6. Optical micrographs of the surface of the polyesters before degradation (control sample, PBS-N), after incubation for 90h in buffer (blank sample PBS-B) and in the presence of enzyme (degraded sample PBS-D).

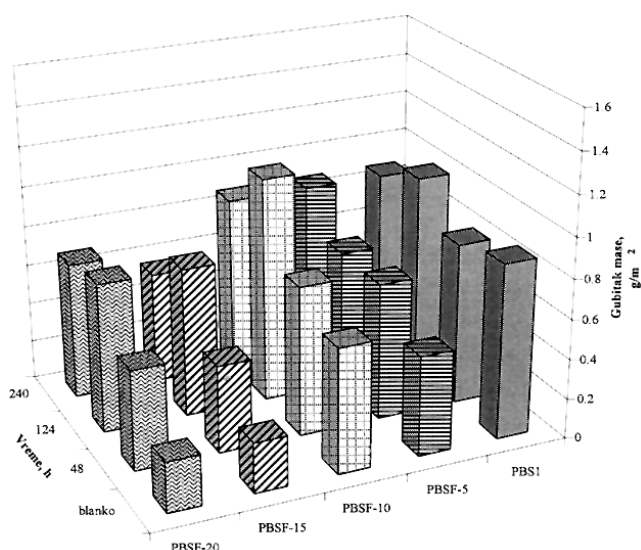
PBSA-50N

PBSA-50B

PBSA-50D

Slika 7. Mikrotografije površine uzoraka PBSA-50 izlaganog dejstvu enzima 90 h (PBSA-50D), korišćenog u blanko testovima (PBSA-50B) i kontrolnog uzorka (PBSA-50N)

Figure 7. Optical micrographs of the surface of the polyesters before degradation (control sample, PBSA-50N), after incubation for 90h in buffer (blank sample PBSA-50B) and in the presence of enzyme (degraded sample PBSA-50 D)



Slika 8. Gubici masa alifatskih nezasićenih poliesteru u testovima hidrolitičke i enzimske razgradnje u prisustvu lipaze *Rhizopus arrhizus*

Figure 8. Normalized weight losses of the unsaturated polyester samples in hydrolytic and enzymatic degradation tests with *Rhizopus arrhizus* lipase

Ukoliko bi biodegradabilnost zavisila isključivo od stepena kristaliničnosti očekivalo bi se da se sa povećanjem udela ostataka fumarne kiseline povećava biodegradabilnost što ovde nije slučaj. Naime, nije primećen trend povećane biodegradabilnosti sa smanjenjem stepena kristaliničnosti. Kopolijetar sa 20 mol.% ostataka fumarne kiseline koji ima najniži stepen kristaliničnosti pokazuje gotovo najmanju biodegradabilnost. Kako ovaj polijetar ima najveću temperaturu topljenja, a najnižu vrednost promene entalpije topljenja, može se zaključiti da je kod ovog poliestra vrlo mala promena entropije topljenja, odnosno najveća krutost lanaca usled čega je i najmanje podložan degradaciji. Sličnim razmatranjem došlo bi se do zaključka da i ostali kopolijetri na osnovu

viših temperatura topljenja i nižih promena entalpija topljenja imaju veću krutost lanca od poli(butilensukcinata) i suprotno rezultatima očekivalo bi se da su manje podložni dejstvu enzima. Očigledno je da na biodegradabilnost imaju uticaja oba faktora: stepen kristaliničnosti i krutost lanaca, i da je optimalan odnos ovih parametara postignut kod kopoliestra sa 10 mol.% ostataka fumarne kiseline koji pokazuje najveće gubitke masa od svih kopoliestara.

Kod serije nezasićenih poliesteru ne zapaža se da je došlo do velike erozije površine uzoraka izloženih dejstvu enzima, kao što je bio slučaj sa serijom zasićenih alifatskih poliesteru. Ovakva zapažanja su očekivana na osnovu poređenja vrednosti gubitaka masa uzoraka ove dve serije. Kod degradiranih uzoraka serije nezasićenih alifatskih poliesteru površina je nakon dejstva enzima ostala dovoljno glatka (rasipanje svetlosti je malo) tako da je moguće zapažati strukturne promene. Najvidljivije promene zapažene su kod uzoraka kopoliestra sa 5 mol.% ostataka fumarne kiseline prikazanih na slici 9 i 10.

Uzorci nezasićenih poliesteru sa najvećim stepenom enzimske degradacije tj. PBSF-5 i PBSF-10 su analizirani  $^1\text{H}$  NMR spektroskopijom i viskozimetrijom razblaženih rastvora. Obe metode su potvrdile da ne dolazi do promene u molarnoj masi ni u sastavu polimera. Što potvrđuje da se hidrolitička i enzimska degradacija odvijaju kroz eroziju površina i da nije prisutna degradacija u masi. Nakon izlaganja dejstvu enzima jasno se uočava sferulitna struktura. Ovakvi rezultati upućuju na zaključak da sama sferulitna struktura (veličina sferulita, gustina pakovanja) ima uticaja na biodegradabilnost uzoraka kod kojih je stepen kristaliničnosti sličnih vrednosti.

Rezultati dobijeni u testovima enzimske degradacije pokazuju trendove biodegradabilnosti u obe serije alifatskih poliesteru i omogućuje poređenje sa rezultatima drugih laboratorija. Međutim potpun uvid u biodegradabilnost ovih alifatskih poliesteru, koji uključuje i podatak o vremenskom periodu potrebnom za kompletnu razgra-



PBSF-5N

PBSF-5B

PBSF-5D

Slika 9. Mikrofotografije površine uzoraka PBSF-5 izlaganog dejstvu enzima 90 h (PBSF-5D), korišćenog u blanko testovima (PBSF-5B) i kontrolnog uzorka (PBSF-5N)

Figure 9. Optical micrographs of the surface of the polyesters before degradation (control sample, PBSF-5N), after incubation for 90h in buffer (blank sample PBSF-5B) and in the presence of enzyme (degraded sample PBSF-5D) solution.

PBSF-10N

PBSF-10B

PBSF-10D

Slika 10. Mikrofotografije površine uzoraka PBSF-10 izlaganog dejstvu enzima 90 h (PBSF-10D), korišćenog u blanko testovima (PBSF-10B) i kontrolnog uzorka (PBSF-10N)

Figure 10. Optical micrographs of the surface of the polyesters before degradation (control sample, PBSF-10N), after incubation for 90h in buffer (blank sample PBSF-10B) and in the presence of enzyme (degraded sample PBSF-10D).

dnju pokazali bi standardni testovi sa uzorcima zemlje iz deponija ili uzorcima voda na našem području.

## ZAKLJUČAK

Visokomolekularni alifatski biodegradabilni poliestri na bazi ćilibarne kiseline, zasićeni i nezasićeni, su sintetisani transesterifikacijom u rastopu u prisustvu vrlo efikasnog katalizatora  $Ti(OBu)_4$ . Svi sintetisani alifatski poliestri su formirali odlične filmove iz rastopa. Homopolijestarski PBS i kopolijestarski sa 75 mol% BS ostataka u prvoj seriji zasićenih polijestara su imali najbolja mehanička i termička svojstva. Statistički kopolijestarski sa 75 mol% ćilibarne kiseline je imao nižu temperaturu topljenja i stepen kristaliničnosti, ali sličnu biodegradabilnost kao i homopolijestarski PBS. Kopolijestarski sa 25 i 50 mol% BS ostataka značajnije su degradirali u prisustvu lipaze *Candida cylindracea* u odnosu na oba homopolimera, PBS i PBA kao i kopolimer sa 75 mol% ostataka ćilibarne kiseline. Enzimatska degradacija alifatskih zasićenih polies-

tara zavisi od termičkih i fizičkih svojstava polimera, tj od temperature topljenja, entalpije topljenja, stepena kristaliničnosti kao i vrste kristalne strukture.

U drugoj seriji nezasićenih poliestara na bazi ćilibarne i fumarne kiseline sa porastom nezasićenja do 20 mol% rasle su temperature topljenja i kristalizacije, ali je opadao stepen kristaliničnosti. Najveću biodegradabilnost su pokazivali kopolijestarski sa 5 i 10 mol% fumarne kiseline, mada nisu imali najniže stepene kristaliničnosti. U slučaju kopolijestara PBSF-5 sa najvećim sferulitima, optička mikroskopija je pokazala jasnu teksturu sferulita kao posledicu enzimske degradacije. Može se zaključiti da pored stepena kristaliničnosti i ostali faktori imaju veliki uticaj na biodegradabilnost kao što su krutost polimernog lanca i veličina i struktura sferulita.

## LITERATURA

- [1] A. Calmon-Decriaud, V. Bellon-Maurel, F. Silvestre, Adv. Polym. Sci., **135** (1998) 208.
- [2] J.M. Krochta, C.L.C. De Mulder-Johnston, Biodegradable Polymers from Agricultural Products in: G. Fuller, T.A.

- McKeon, D.D. Bills, *Agricultural Materials as Renewable Resources*, ACS Symposium Series, 647, 1996, 120–140.
- [3] M. Mochizuki, M. Hirami, *Polym. Adv. Technol.*, **8** (1997) 203.
- [4] S.J. Huang, *Biodegradable Polymers in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Ed Wiley–Interscience, New York, Vol 2, 1985, 220–243.
- [5] E. Chiellini, R. Solaro, *Adv. Mater.*, **8** (1996) 305.
- [6] A.K. Mohanty, M. Misra, G. Hinrichsen, *Macromol. Matter. Eng.*, 276/277 (2000) 1.
- [7] M. Mochizuki, K. Mukai, K. Yamada, N. Ichise, S. Murase, Y. Iwaya, *Macromolecules*, **30** (1997) 7403.
- [8] Takiyama E., Niikura I., Hatano Y., US Patent, 5 306 787, 1993.
- [9] M. Nagata, H. Goto, W. Sakai, N. Tsutsumi, *Polymer*, **41** (2000) 4373.
- [10] H.C. Ki, O. Ok Park, *Polymer*, **42** (2001) 1849.
- [11] G. Montaudo, P. Rizzarelli, *Polym. Degrad. Stab.*, **70** (2000) 305.
- [12] T. Fujimaki, *Polym. Degrad. Stab.*, **59** (1998) 209.
- [13] M. Nagata, T. Kiyotsukuri, S. Minami, N. Tsutsumi, W. Sakai, *Polym. Int.*, **39** (1996) 83.
- [14] H. Nishida, Y. Tokiwa, J. Environ. Polym. Degrad., **1** (1993) 65.
- [15] W.J. Cook, J.A. Cameron, J.P. Bell, S.J. Huang, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **19** (1981) 159.
- [16] E. Takiyama, T. Fujimaki, In Doi Y., Fukuda K., editors. *Biodegradable Plastics and Polymers*, Amsterdam, Elsevier, 1994. st. 150.
- [17] M. Nishioka, T. Tuzuki, Y. Wanayuo, H. Oonami, T. Horiuchi, In Doi Y., Fukuda K., editors. *Biodegradable Plastics and Polymers*, Amsterdam, Elsevier, 1994. st. 584.
- [18] J.S. Yoon, H.J. Jin, D.S. Kim, H.C. Cho, N.M. Kim, *Polym. Prep.*, **42** (1) (2001) 524
- [19] Marija Nikolić, *Sinteza i karakterizacija alifatskih biodegradabilnih poliestara*, Magistarski rad, TMF, Beograd, 2002.
- [20] M.S. Nikolić, J. Djonlagic, *J. Polym. Degrad. Stab.*, **74** (2001) 263.
- [21] M.S. Nikolic, D. Poleti, J. Djonlagic, *Eur. Polym. J.*, u štampi.
- [22] G. Kharas, M. Kamenetsky, J. Simantirakis, K.C. Beinlich, A.–M. T. Rizzo, G.A. Caywood, K. Watson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66** (1997) 1123.
- [23] A.–C. Albertsson, I. K. Varma, *Adv. Polym. Sci.*, **157** (2002) 1–40.
- [24] D.W. Van Krevelen, *Properties of Polymers*, Amsterdam, Elsevier, 1990.
- [25] K.J. Ihn, E. S. Yoo, S. S. Im, *Macromolecules*, **28** (1995) 2460.
- [26] R. Minke, J. Blackwell, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B16** (1979) 407.
- [27] X.–H. Zong, Z.–G. Wang, B.S. Hsiao, B. Chu, J.J. Zhou, D.D. Jamiolkowski, E. Muse, E. Dormier, *Macromolecules*, **32** (1999) 8107.
- [28] Y. Doi, H. Abe, *Macromol. Symp.*, **118** (1997) 725.
- [29] D.K. Song, Y.K. Sung, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56** (1995) 1381.

## SUMMARY

### BIODEGRADABLE POLYESTERS BASED ON SUCCINIC ACID

(Scientific paper)

Marija S. Nikolić, Dejan Poleti, Jasna Đonlagić  
University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, Serbia

Two series of aliphatic polyesters based on succinic acid were synthesized by copolymerization with adipic acid for the first series of saturated polyesters, and with fumaric acid for the second series. Polyesters were prepared starting from the corresponding dimethyl esters and 1,4–butanediol by melt transesterification in the presence of a highly effective catalyst tetra–n–butyl–titanate, Ti(OBu)<sub>4</sub>. The molecular structure and composition of the copolyesters was determined by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. The effect of copolymer composition on the physical and thermal properties of these random polyesters were investigated using differential scanning calorimetry. The degree of crystallinity was determined by DSC and wide angle X–ray. The degrees of crystallinity of the saturated and unsaturated copolyesters were generally reduced with respect to poly(butylene succinate), PBS. The melting temperatures of the saturated polyesters were lower, while the melting temperatures of the unsaturated copolyesters were higher than the melting temperature of PBS.

The biodegradability of the polyesters was investigated by enzymatic degradation tests. The enzymatic degradation tests were performed in a buffer solution with *Candida cylindracea* lipase and for the unsaturated polyesters with *Rhizopus arrhizus* lipase. The extent of biodegradation was quantified as the weight loss of polyester films. Also the surface of the polyester films after degradation was observed using optical microscopy. It could be concluded that the biodegradability depended strongly on the degree of crystallinity, but also on the flexibility of the chain backbone. The highest biodegradation was observed for copolyesters containing 50 mol.% of adipic acid units, and in the series of unsaturated polyesters for copolyesters containing 5 and 10 mol.% of fumarate units. Although the degree of crystallinity of the unsaturated polyesters decreased slightly with increasing unsaturation, the biodegradation was not enhanced suggesting that not only the chemical structure and molecular stiffness but also the morphology of the spherulites influenced the biodegradation properties.

Key words: Enzymatic degradation

• Aliphatic copolyesters • Poly(butylene succinate) • Poly(butylene succinate–co–butylene adipate) • Poly(butylene succinate–co–butylene fumarate) • Lipase •

Ključne reči: Enzimaska degradacija  
• Alifatski kopoliesteri • Poli(butilensukcinat) • Poli(butilen sukcinat–co–butilen adipat), Poli(butilen sukcinat–co–butilen fumarat), Lipaze •

