

PODATNOŚĆ POLILAKTYDU NA DEGRADACJĘ W WYBRANYCH SKŁADNIKACH KOSMETYKÓW

Celem pracy była ocena podatności polilaktydu (PLA) na degradację w wybranych składnikach kosmetyków oraz określenie wpływu modyfikacji PLA na szybkość jego degradacji. Degradację prowadzono w temperaturze 40°C w: wodzie, etanolu, etanolowym roztworze kwasu salicylowego i ciekłej parafinie. Podatność na degradację oceniano na podstawie obserwacji makro- i mikroskopowych powierzchni, zmian masy, twardości i krystaliczności PLA przed degradacją i po niej w wybranych mediach. Stwierdzono, że PLA jest podatny na degradację w niektórych mediach, będących składnikami kosmetyków, a szybkość procesu jego rozpadu zależy od rodzaju medium degradacji i od zastosowanej modyfikacji PLA. Uzyskane wyniki mogą stanowić wskazówkę dla projektantów opakowań dotyczącą możliwości wykorzystania PLA w przemyśle opakowaniowym produktów kosmetycznych.

Słowa kluczowe: hydroliza, polilaktyd, kosmetyk, materiał opakowaniowy.

WSTĘP

Zastosowanie biodegradowalnego polimeru opakowaniowego, takiego jak polilaktyd, w przemyśle kosmetycznym jest dziedziną stosunkowo nową i wymaga prowadzenia badań nad jego oddziaływaniem z potencjalnymi składnikami produktów kosmetycznych. W związku z tym za istotne uznano zbadanie podatności polilaktydu na degradację w wybranych mediach, będących składnikami kosmetyków.

1. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Obiektem badań była komercyjna folia polilaktydu (PLA):

- niemodyfikowany polilaktyd (PLA) o nazwie handlowej „BIO 521” pochodzący z POLYFILMS SAS, Francja;
- polilaktyd modyfikowany aluminium (PLA metalizowany) o nazwie handlowej „BIO 130” pochodzący z POLYFILMS SAS, Francja.

Degradację PLA prowadzono w temperaturze 40°C, przez 6 miesięcy w następujących mediach: woda destylowana, etanol (96%), ciekła parafina (100%), roztwór kwasu salicylowego w etanolu (5%). Poszczególne składniki badanych mediów są często wykorzystywane jako komponenty kosmetyków.

Podatność PLA na degradację w wybranych składnikach kosmetyków oceniano na podstawie:

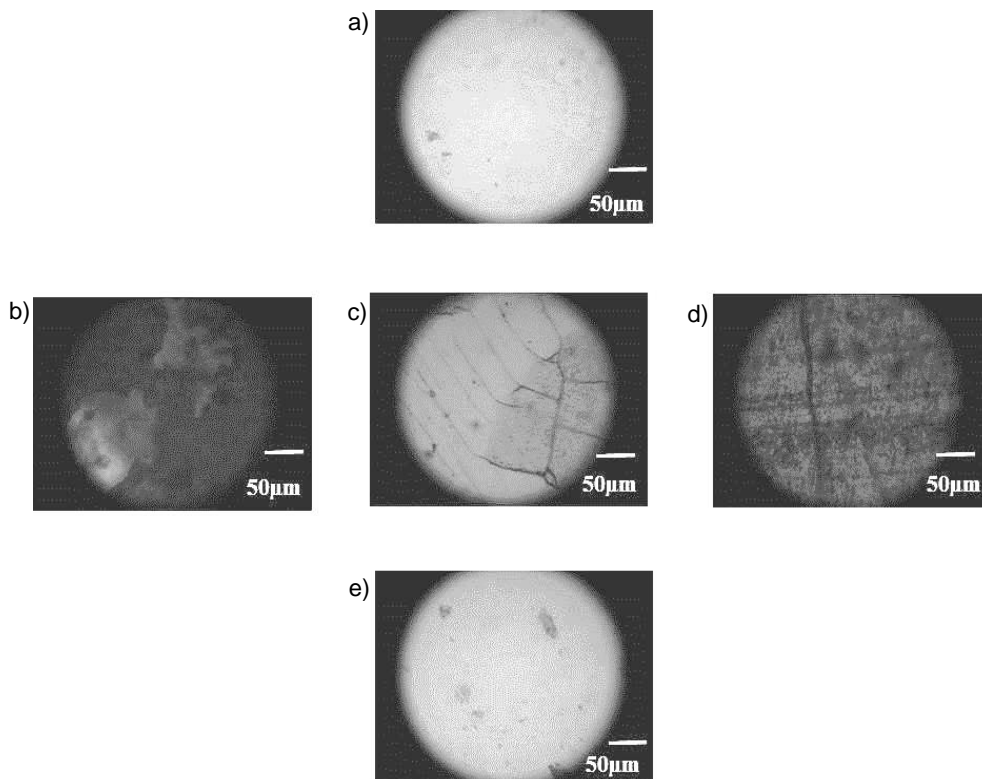
- makroskopowych zmian powierzchni próbek;
- mikroskopowych zmian powierzchni próbek, wykorzystując mikroskop optyczny ALPHAPHOT-2YS2-H Nikon z możliwością użycia polaryzatora;
- zmian masy (w %) próbek z wykorzystaniem wagi Gibertini E 42s;
- zmian twardości (w ShoreA) próbek z wykorzystaniem cyfrowego testera twardości HT-6510A/D (*Tester Shore A/D*);
- zmian krystaliczności (w %) próbek, opierając się na analizie różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC, analizator Setaram Labsys TG-DTA/DSC), w atmosferze azotu, przy przepływie azotu $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ i szybkości grzania równej $10^\circ\text{C}/\text{min}$, w przedziale temperatury od 20 do 200°C . Na podstawie oznaczonej entalpii topnienia wyliczono krystaliczność [%] PLA [2].

2. WYNIKI BADAŃ I ICH Dyskusja

Podczas degradacji prowadzonej w mediach zawierających wybrane składniki kosmetyków oceniano zmiany makroskopowe zachodzące na powierzchni PLA. Stwierdzono wysoką odporność PLA jedynie na degradację w ciekłej parafinie, ponieważ podczas inkubacji PLA prowadzonej w pozostałych mediach zaobserwowano wyraźne matowienie powierzchni, jak również charakterystyczne łamanie się (kruszenie) próbek PLA. Zgodnie z literaturą zagadnienia jest to związane prawdopodobnie z degradacją PLA, zachodzącą przede wszystkim w obszarach amorficznych i prowadzącą tym samym do wzrostu krystaliczności badanych materiałów [3].

Podatność PLA na degradację w wybranych składnikach kosmetyków oceniano również na podstawie zmian mikroskopowych powierzchni PLA. Stwierdzono, że PLA charakteryzuje się całkowitą odpornością na degradację w ciekłej parafinie (rys. 1e), natomiast podczas inkubacji w pozostałych mediach zaobserwowano wyraźne spękania i zaciemnienie powierzchni PLA (rys. 1b, c, d).

Obserwacje mikroskopowe powierzchni PLA w świetle spolaryzowanym, po inkubacji w wodzie, wskazują na uprzywilejowaną degradację w obszarze amorficznym, czego rezultatem jest nieznaczny wzrost krystaliczności w postaci obserwowanej większej liczby świecących punktów. Jednakże powyższe obserwacje powinny być potwierdzone oznaczeniami z wykorzystaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC).



Rys. 1. Mikrofotografie powierzchni niemodyfikowanego PLA po 6 miesiącach inkubacji w wybranych mediach: a) przed inkubacją, b) woda destylowana, c) etanol, d) roztwór kwasu salicylowego w etanolu, e) ciekła parafina

Fig. 1. Micrographs of unmodified PLA surface after 6 months incubation in selected media: a) before incubation, b) distilled water, c) ethanol, d) salicylic acid in ethyl solution, e) liquid paraffin

Na podstawie zmian masy (tab. 1) zaobserwowano wyraźne różnice w szybkości degradacji PLA w wybranych składnikach kosmetyków. Podczas degradacji PLA prowadzonej zarówno w wodzie destylowanej, jak i etanolu oraz etanolowym roztworze kwasu salicylowego odnotowano ubytki masy. Największe zmiany masy i najszybszą dezintegrację PLA stwierdzono w roztworze zawierającym kwas salicylowy. Większa podatność PLA na degradację w etanolu i w 5-procentowym roztworze kwasu salicylowego w etanolu niż w wodzie związana jest z zachodzącą reakcją alkoholizy, a bardzo szybki rozkład PLA w obecności kwasu salicylowego wskazuje na to, że kwas pełni rolę katalizatora reakcji [1]. Natomiast zaobserwowany brak ubytków masy po 6 miesiącach inkubacji PLA w ciekłej parafinie świadczy o dużej odporności na degradację w tym medium.

Dane w tabeli 1 wskazują, że zastosowanie modyfikacji powierzchni PLA aluminium nie zwiększa odporności polimeru na degradację w wybranych składnikach kosmetyków. Największe zmiany masy metalizowanego PLA stwierdzono po inkubacji w etanolu i etanolowym roztworze kwasu salicylowego.

Tabela 1. Ubytki masy PLA po inkubacji w wybranych mediach [%]

Table 1. Weight loss of PLA after incubation in selected media [%]

| Medium | Polimer | Czas inkubacji [miesiące] | | |
|---|------------------|---------------------------|---------------|---------------|
| | | 1 | 3 | 6 |
| Woda | PLA | 0,1 | 0,7 | 2,9 |
| | PLA metalizowany | 0,2 | 1,0 | 1,6 |
| Etanol | PLA | 3,8 | 8,0 | 16,1 |
| | PLA metalizowany | 8,3 | 12,5 | 51,7 |
| 5-procentowy roztwór kwasu salicylowego w etanolu | PLA | 9,7 | 21,3 | dezintegracja |
| | PLA metalizowany | 10,7 | dezintegracja | |
| Ciepła parafina | PLA | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| | PLA metalizowany | 0,0 | 0,0 | 0,2 |

Wyniki badań przedstawione w tabeli 2 wskazują na wzrost twardości PLA po inkubacji w mediach degradacyjnych, związany prawdopodobnie ze wzrostem krystaliczności PLA w wyniku degradacji. Jednakże powyższe sugestie powinny potwierdzić oznaczenia z wykorzystaniem DSC.

Największe zmiany twardości stwierdzono w wypadku PLA inkubowanego w etanolowym roztworze kwasu salicylowego, co potwierdza wcześniejsze wyniki zmian masy oraz makroskopowe i mikroskopowe zmiany powierzchni wskazujące na wysoką podatność PLA na degradację w tym medium.

Tabela 2. Zmiany twardości (*ShoreA*) niemodyfikowanego PLA po inkubacji w wybranych mediach

Table 2. Changes of hardness (*ShoreA*) of unmodified PLA after incubation in selected media

| Medium | Czas inkubacji [miesiące] | | | |
|---|---------------------------|------|------|---------------|
| | 0 | 1 | 3 | 6 |
| Woda | 83,7 | 87,1 | 95,2 | - |
| Etanol | | 87,5 | 90,9 | - |
| 5-procentowy roztwór kwasu salicylowego w etanolu | | 90,9 | - | dezintegracja |

[–] – nie dokonywano pomiaru z powodu silnej fragmentacji próbek.

Tabela 3. Zmiany krystaliczności niemodyfikowanego PLA [%] po inkubacji w wybranych mediach

Table 3. Changes of crystallinity of unmodified PLA after incubation in selected media [%]

| Medium | Czas inkubacji [miesiące] | | | |
|---|---------------------------|------|------|---------------|
| | 0 | 1 | 3 | 6 |
| Woda | 12,6 | 30,8 | 46,3 | 42,5 |
| Etanol | | 34,4 | - | 41,8 |
| 5-procentowy roztwór kwasu salicylowego w etanolu | | 41,5 | 47,0 | dezintegracja |

[-] – nie dokonywano pomiaru w tym czasie.

Dane w tabeli 3 potwierdzają zaobserwowany mikroskopowo wzrost krystaliczności i twardości PLA po degradacji (tab. 2). Stwierdzony wyraźny wzrost krystaliczności PLA po inkubacji w mediach zawierających wybrane składniki kosmetyków związany jest z uprzywilejowaną degradacją PLA w obszarach amorficznych prowadzącą do wzrostu krystaliczności [3].

Uzyskane wyniki DSC, podobnie jak omówione wcześniej wyniki zmian makro- i mikroskopowych powierzchni (rys. 1), zmian masy (tab. 1) i twardości PLA (tab. 2), potwierdzają wysoką podatność PLA na degradację w medium zawierającym kwas salicylowy.

PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że polilaktyd jest podatny na degradację w niektórych mediach, będących składnikami kosmetyków, a szybkość procesu jego rozpadu zależy od rodzaju medium.

Podatność polilaktydu na degradację w wodzie, etanolu czy etanolowym roztworze kwasu salicylowego potwierdzają wyraźne ubytki masy, erozja powierzchni, zmiany twardości i krystaliczności polimeru po inkubacji w tych mediach.

Zastosowanie modyfikacji powierzchni polilaktydu aluminium nie zwiększa odporności polimeru na degradację w wybranych składnikach kosmetyków.

Najszybszy rozpad zarówno niemodyfikowanego, jak i modyfikowanego polilaktydu stwierdzono podczas inkubacji prowadzonej w etanolowym roztworze kwasu salicylowego.

Wysoka odporność polilaktydu jedynie na działanie ciekłej parafiny świadczy o możliwości zastosowania go jako materiału opakowaniowego tylko dla niektórych kosmetyków.

LITERATURA

1. Bobrański B., *Chemia organiczna*, PWN, Warszawa 1992.
2. Haynes D., Abayasinghe N., Harrison G., Burg K., Smith J., *In situ copolyesters containing poly(L-lactide) and poly(hydroxyalkanoate) units*, *Biomacromolecules*, 2007, No. 8, p. 1131–1137.
3. *Materiały opakowaniowe z kompostowalnych tworzyw polimerowych*, red. M. Kowalczuk, H. Żakowska, COBRO, Warszawa 2012.

DEGRADABILITY OF POLY(LACTIDE) IN SELECTED COSMETIC INGREDIENTS

Summary

The estimation of degradability of poly(lactide) (PLA) in the selected cosmetic ingredients and determination of the influence of modification of PLA on the rate of degradation process was the subject of this paper. Degradation was carried out in distilled water, ethanol, salicylic acid in ethyl solution and liquid paraffin at the temperature 40°C. The degradability of PLA was studied by macro- and microscopic observations of surfaces, changes of weight, hardness and crystallinity of polymer samples before and after incubation. The obtained results indicate that PLA was susceptible to degradation in selected cosmetic ingredients. The rate of degradation process depends on the type of medium and used modification of PLA. These results can provide indications for designers of packaging concerning the possibility of the use of PLA in the packaging industry of cosmetic products.

Keywords: *hydrolysis, poly(lactide), cosmetic, packaging material.*