

# Inżynieria odpowiedzialności w zakresie biotworzyw jako materiału opakowaniowego

Marek Kowalczuk,

**Marta Musioł, Wanda Sikorska**

School of Biology, Chemistry  
and Forensic Science

Faculty of Science and Engineering  
University of Wolverhampton



Centrum Materiałów Polimerowych  
i Węglowych Polskiej Akademii Nauk



# „Inżynieria odpowiedzialności”

- Wstęp
- Forensic engineering of advanced polymeric materials
- Biotworzywa jako materiały opakowaniowe
- Co dalej?
- Wmioski

# Gospodarka o Obiegu Zamkniętym

**Przewidywane środki wdrażania strategii UE w ramach GOZ w zakresie biodegradowalnych tworzyw sztucznych nadających się do kompostowania:**

- przygotowania zharmonizowanych przepisów dotyczących definicji i oznakowania tworzyw sztucznych nadających się do kompostowania i tworzyw biodegradowalnych;
- przeprowadzenia oceny cyklu życia w celu określenia warunków, w których stosowanie takich tworzyw jest korzystne, a także kryteriów dotyczących ich stosowania;
- rozpoczęcia procesu ograniczania stosowania tworzyw ulegających degradacji utleniającej.





## Forensic polymer engineering

Why polymer products fail in service

Peter Rhys Lewis and Colin Gagg

WP

# Inżynieria odpowiedzialności

## The classical forensic polymer engineering

**The classical forensic polymer engineering concerns a study of failure in polymer products.**

This area of science comprises fracture of plastic products, or any other reason why such a product fails in service, or fails to meet its specification

# Polymer degradation

**Polymer degradation leads to sample embrittlement, and fracture under low applied loads**



Ozone cracking in natural rubber tubing



# Forensic Polymer Engineering

Why Polymer Products  
Fail in Service

Second Edition

Peter Rhys Lewis

## FORENSIC POLYMER ENGINEERING

WHY POLYMER PRODUCTS FAIL  
IN SERVICE  
*SECOND EDITION*

1. Introduction
2. Sample Examination and Analysis
3. Medical Devices
4. Storage Tanks
5. Small Containers
6. Pipes and Fittings
7. Polymer Seals and Sealants
8. Tools and Ladders
9. Transportation Failures
10. Consumer Products

# Polymer degradation

## Breast implants



Fractured breast tissue expander showing cracked catheter  
and bulb for hypodermic additions at left

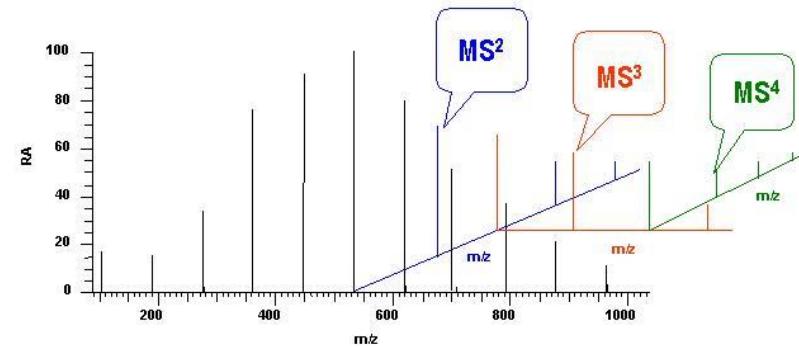
# **Forensic engineering of advanced polymeric materials**

**Forensic engineering of advanced polymeric materials deals with the evaluation and understanding of the relationships between their structure, properties and behavior before, during and after practical applications**

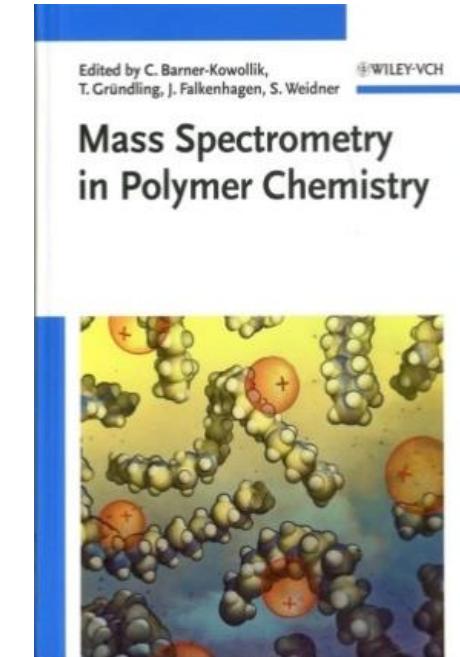
# Biotworzywa jako materiał opakowaniowy

## molecular level structure evaluation

- Ion trapping ESI mass spectrometers can trap ions of a selected mass and analyze fragments derived from these precursors



- Multistage ESI MS ( $MS^n$ ) allows all relationships between precursor ions and products to be established





INNOVATIVE ECONOMY  
NATIONAL COHESION STRATEGY

# MARGEN

EUROPEAN UNION  
EUROPEAN REGIONAL  
DEVELOPMENT FUND



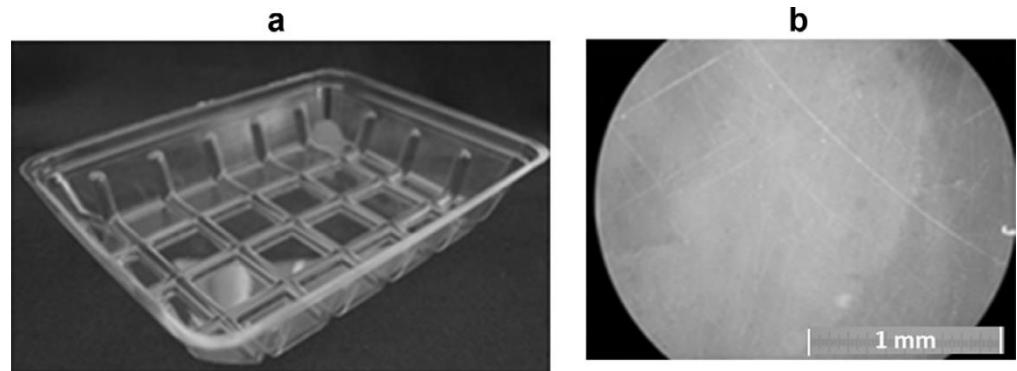
*A new generation of packages  
from compostable polymer  
materials*

POIG.01.03.01-00-018/08

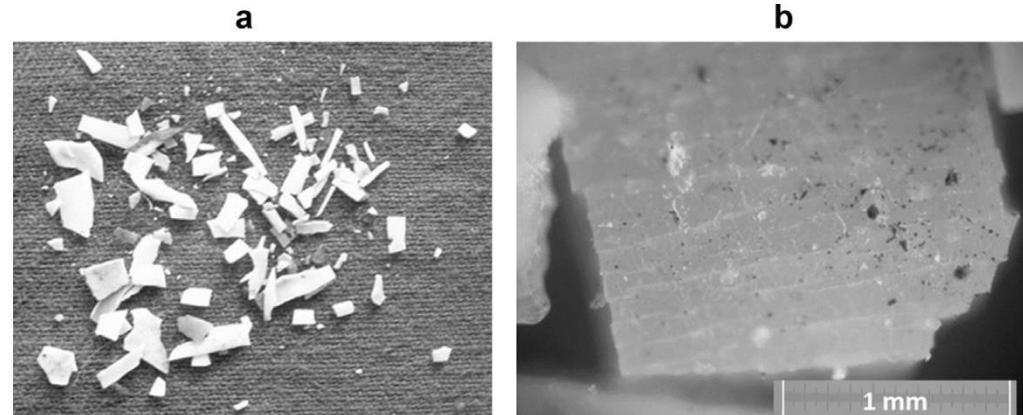


# Forensic engineering of advanced biodegradable packages

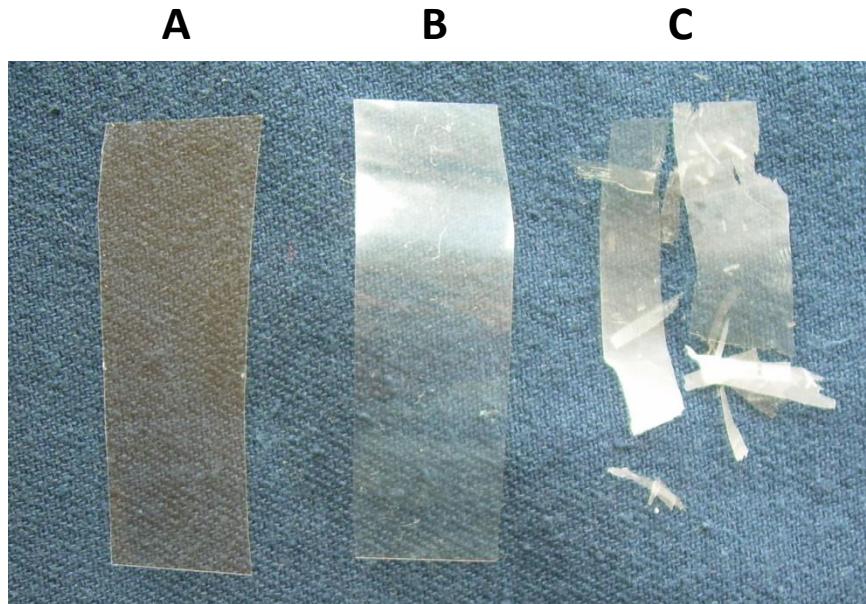
Thermoformed final product (tray) prepared from PLA rigid film: a – macroscopic and b – microscopic



Digital photographs of the thermoformed final product from PLA rigid film after 70 days of degradation in the composting pile:  
a – macroscopic and  
b – microscopic

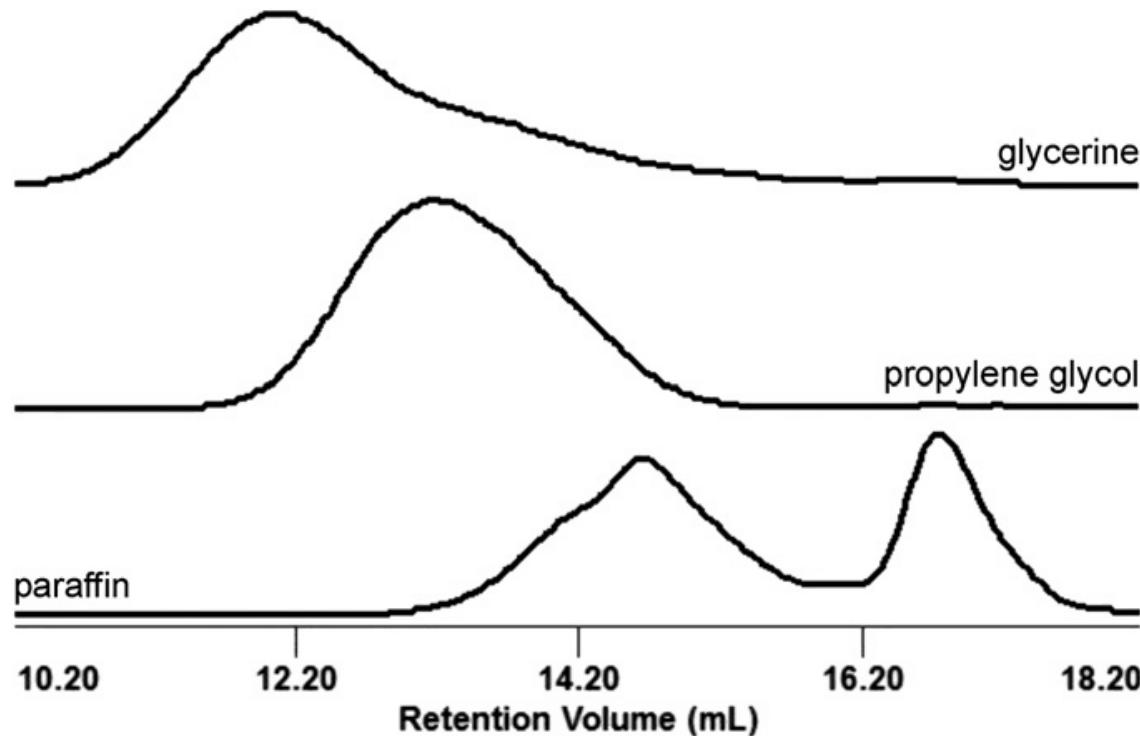


# The use of environmentally friendly polymers as packaging materials for long shelf-life applications as cosmetic packages is the new trend for production



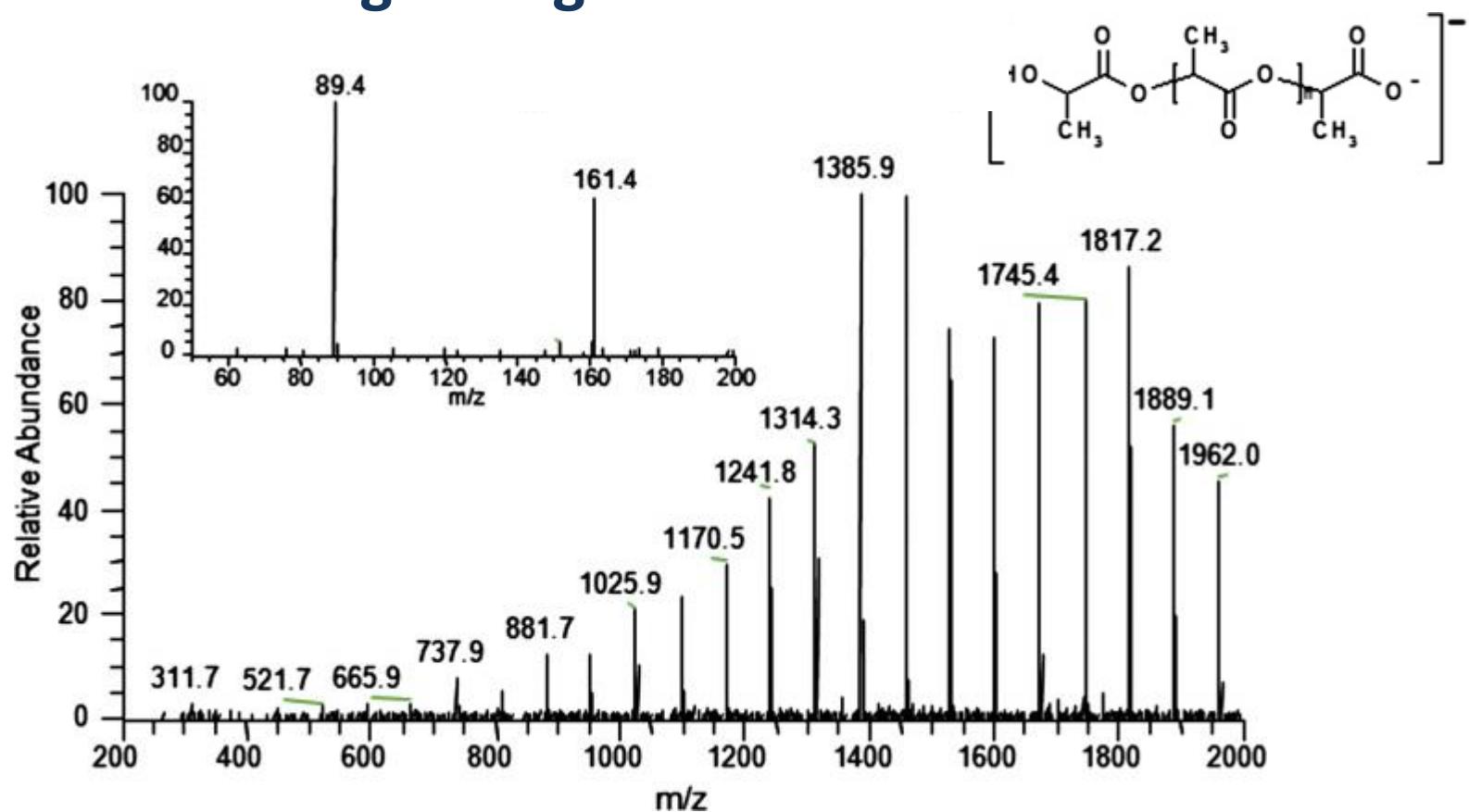
Visual evaluation of the PLA film before degradation (A), after 16 weeks (B) and after 24 weeks (C) of degradation in paraffin at 70°C

The *ex-ante* investigations as well as *ex-post* studies are needed in order to define and minimize the potential failure of novel biodegradable polymer products before, during and after specific applications



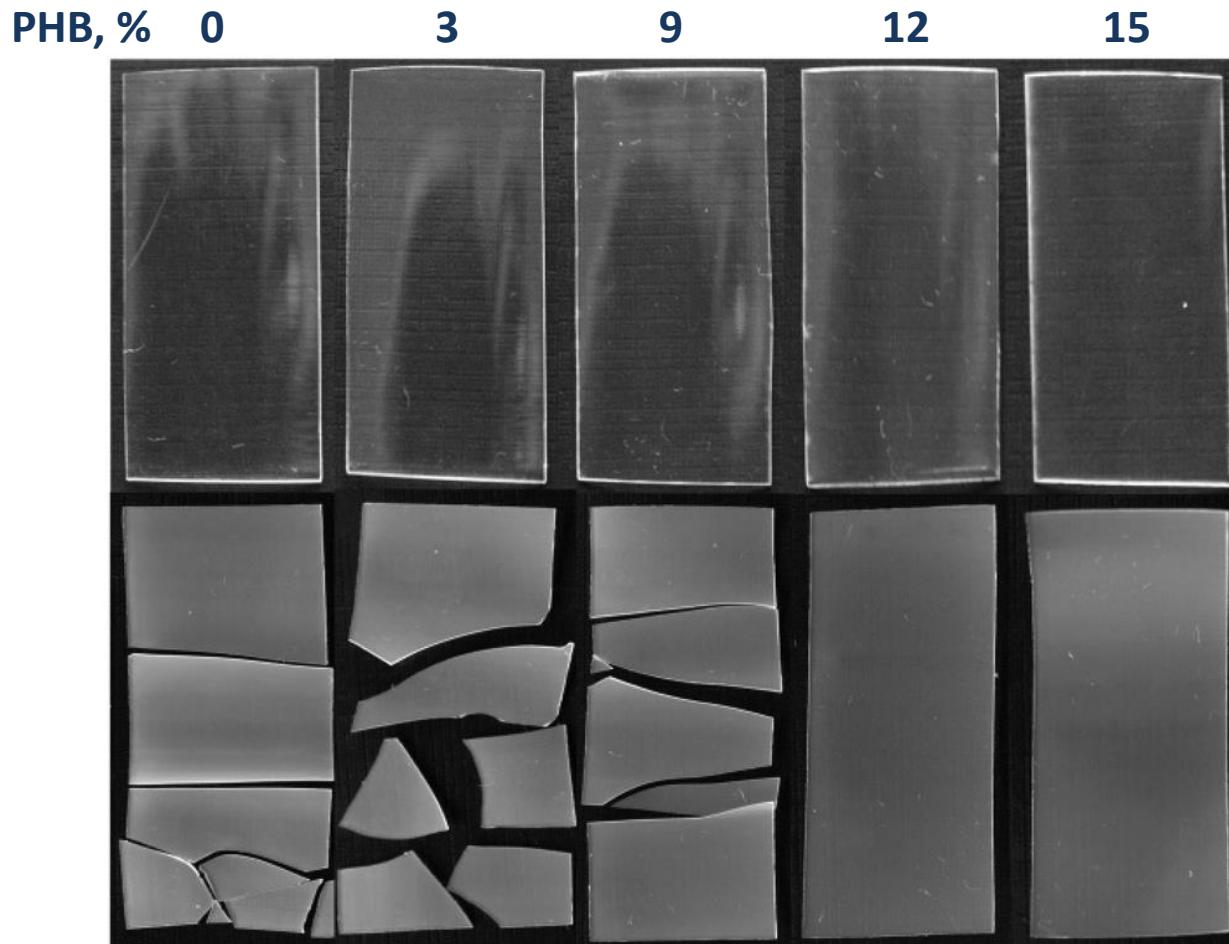
Changes in GPC chromatogram of PLA samples after 44 weeks of degradation in glycerine, propylene glycol and paraffin at 70°C

The most important requirement for plastic cosmetic packages is to avoid degradation and the migration of any low molecular weight components into a cosmetic formulation during storage



The ESI-mass spectrum (negative ion-mode) of the remaining PLA film after 1 year incubation in paraffin at 70°C

# Visual evaluation of the PLA and PLA/(*R,S*)-PHB rigid films

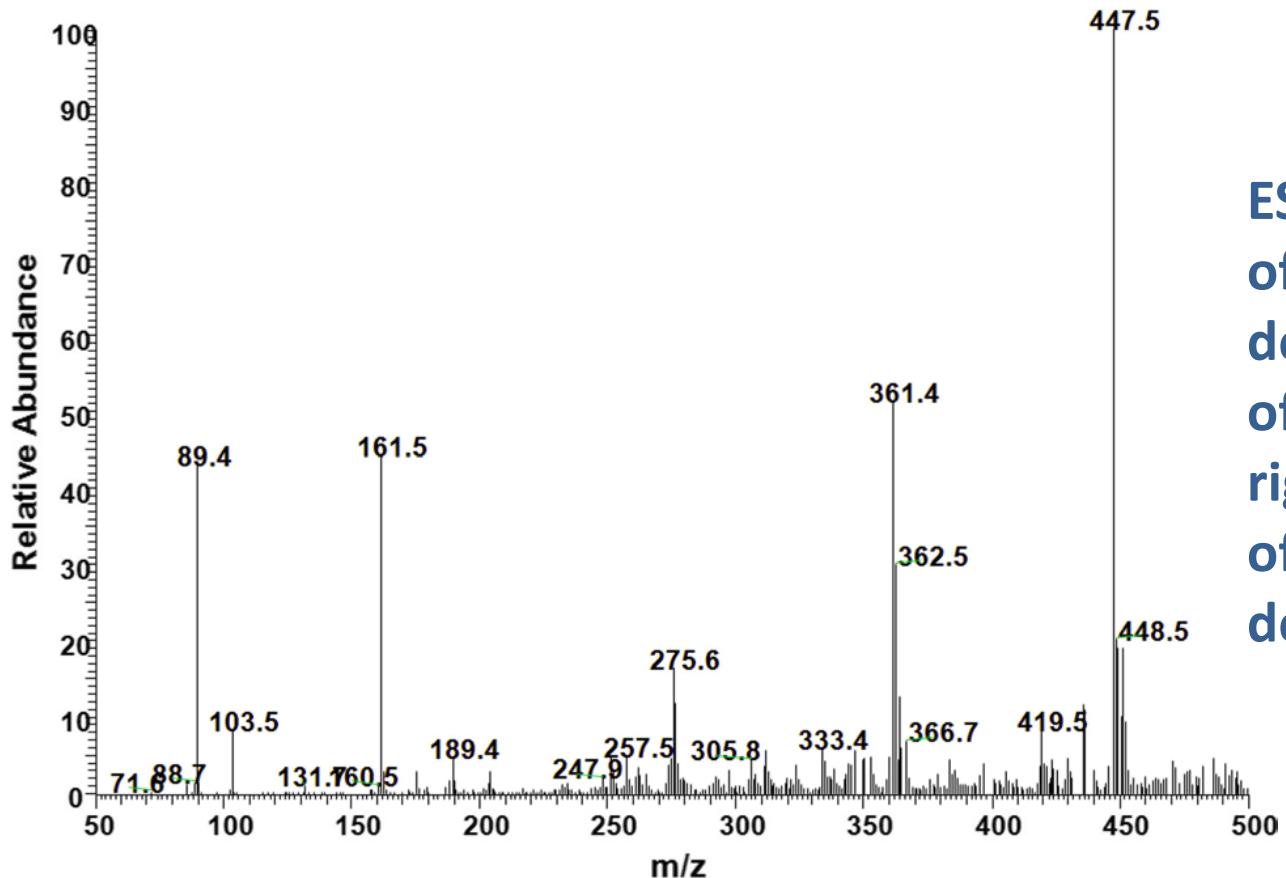


(A) before degradation



(B) after 15 weeks of  
degradation in paraffin

# Water-soluble oligomers of PLA/a-PHB blend



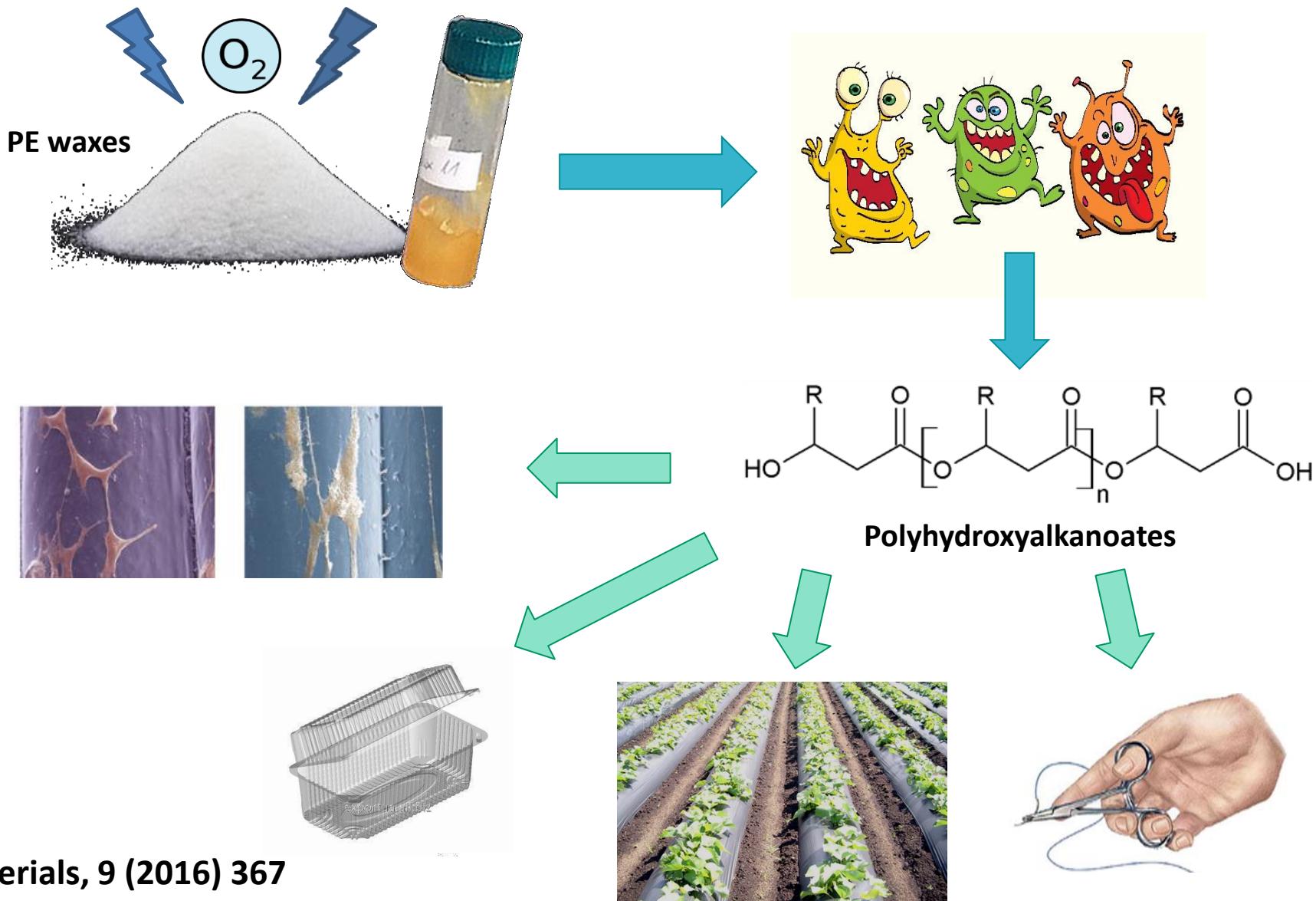
ESI-MS(–) spectrum  
of water-soluble  
degradation products  
of 85PLA/15(*R,S*)-PHB  
rigid foil after 21 days  
of hydrolytic  
degradation at 70 °C

# Forensic engineering of advanced polymeric materials Part IV: Case study of oxo-“biodegradable” polyethylene commercial bag – Aging in biotic and abiotic environment

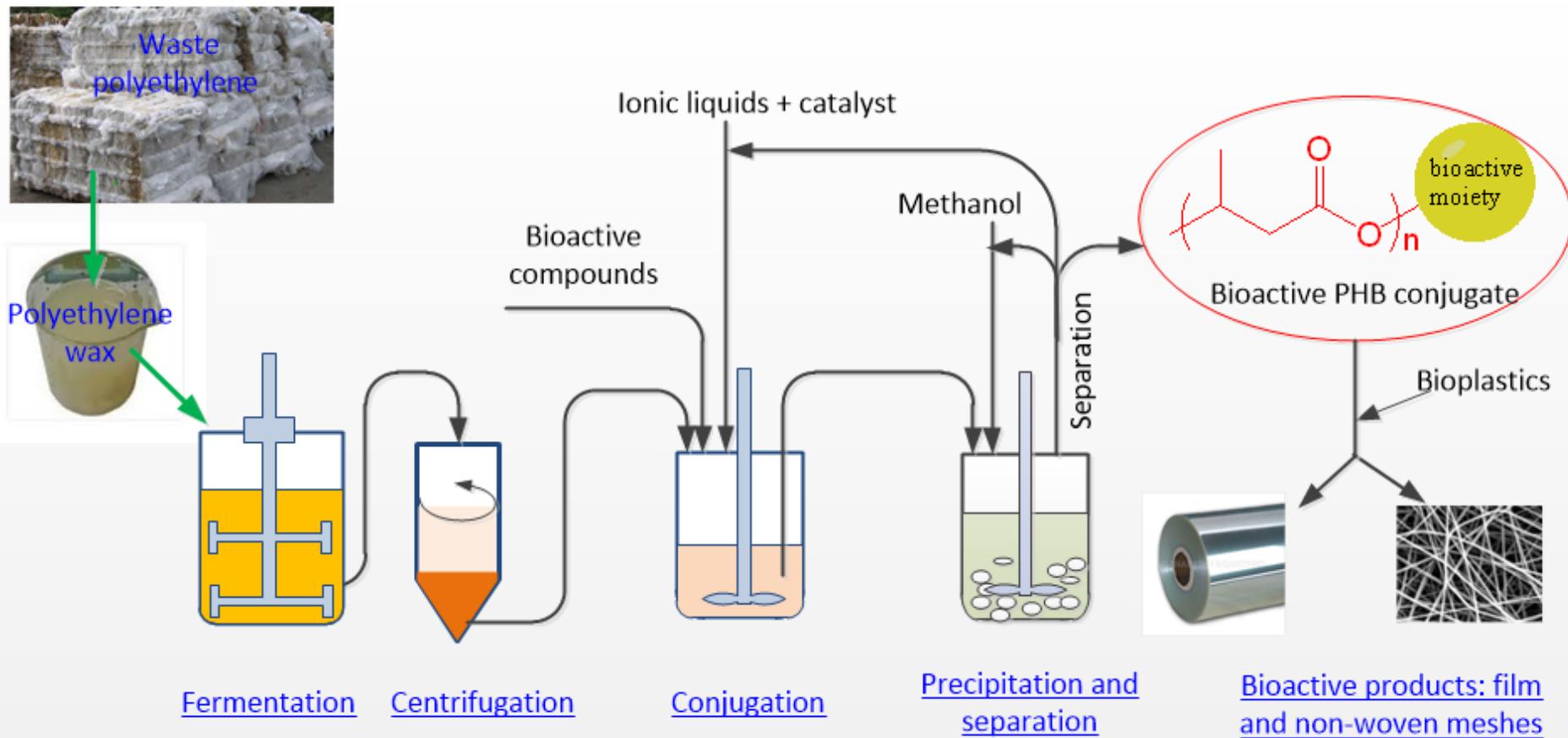


Digital photographs of PE-H after 365 days of incubation in distilled water at 70° C (two fractions: PE-HL – large pieces of investigated material, PE-HS – small pieces of investigated material)

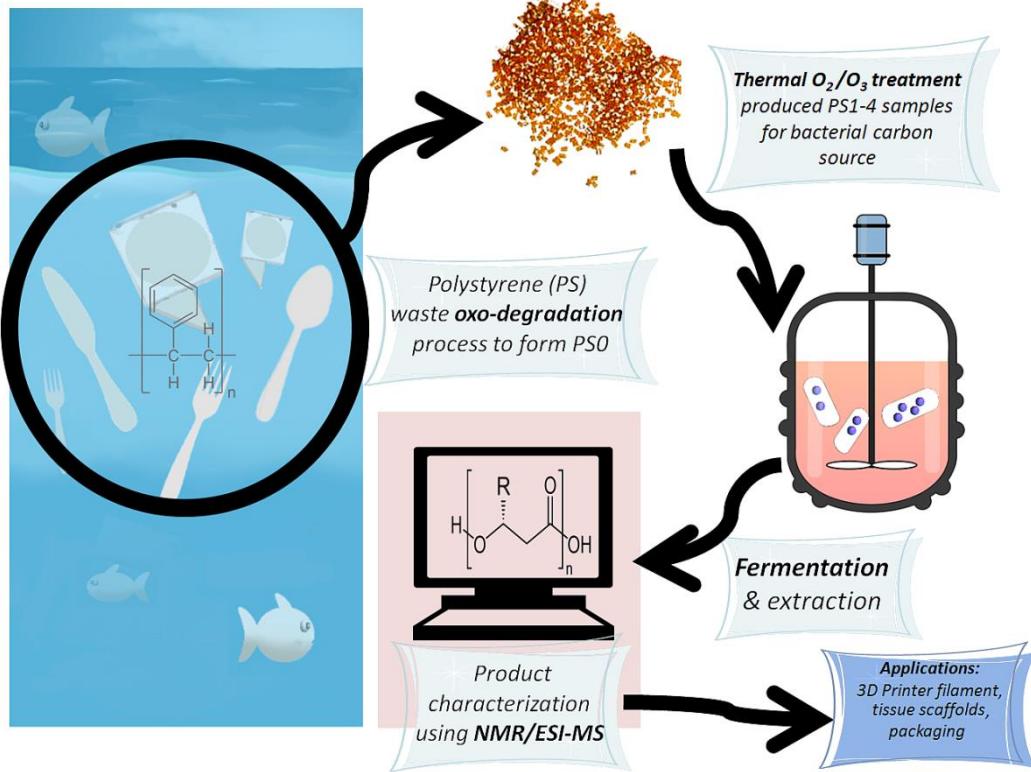
# Od Polietylenu do PHA



# Bioactive conjugates from PHA biomass



# The Microbial Production of PHA from Waste Polystyrene Fragments Attained Using Oxidative Degradation

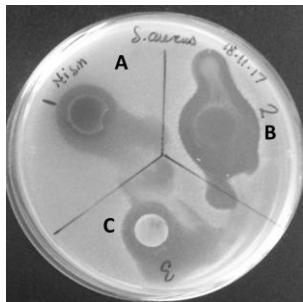


Polymers 2018, 10, 957

# Kompleksowe badania (bio)degradacji kompozytów wybranych polimerów biodegradowalnych z napełniaczami naturalnymi i bakteriocynami

(Narodowe Centrum Nauki nr 2016/21/D/ST8/01993)

## Badania aktywności mikrobiologicznej



Strefa zahamowania wzrostu bakterii *Staphylococcus aureus* dla A-nizyny 1, B-nizyny 2, C- P(3HB-co-4HB) z powłoką z nizyny 2

## Otrzymywanie kompozytów



Wyłaczarka dwuślimakowa MINILAB II firmy HAAKE,  
Ślimaki z uwzwojeniem mieszającym



Wtryskarka MiniJet

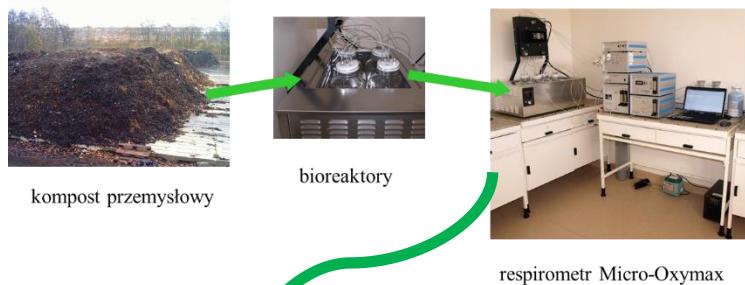


Zwymiarowana kształtkę  
Haake Tensile Bar Type 3

**Kompozyt P(3HB-co-4HB) z korkiem**

# Kompleksowe badania (bio)degradacji kompozytów w warunkach kompostowania laboratoryjnego i przemysłowego

## kompostowanie laboratoryjne



## kompostowanie przemysłowe

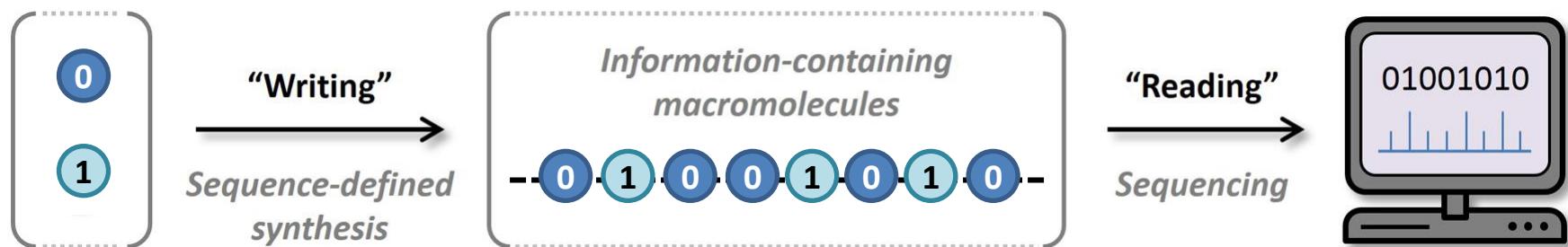


stanowisko badawcze \ skład	P(3HB-co-4HB)	P(3HB-co-4HB) /10% korka	P(3HB-co-4HB) /30%korka
przed degradacją			
respirometr			
system Biodegma			
system KNEER			

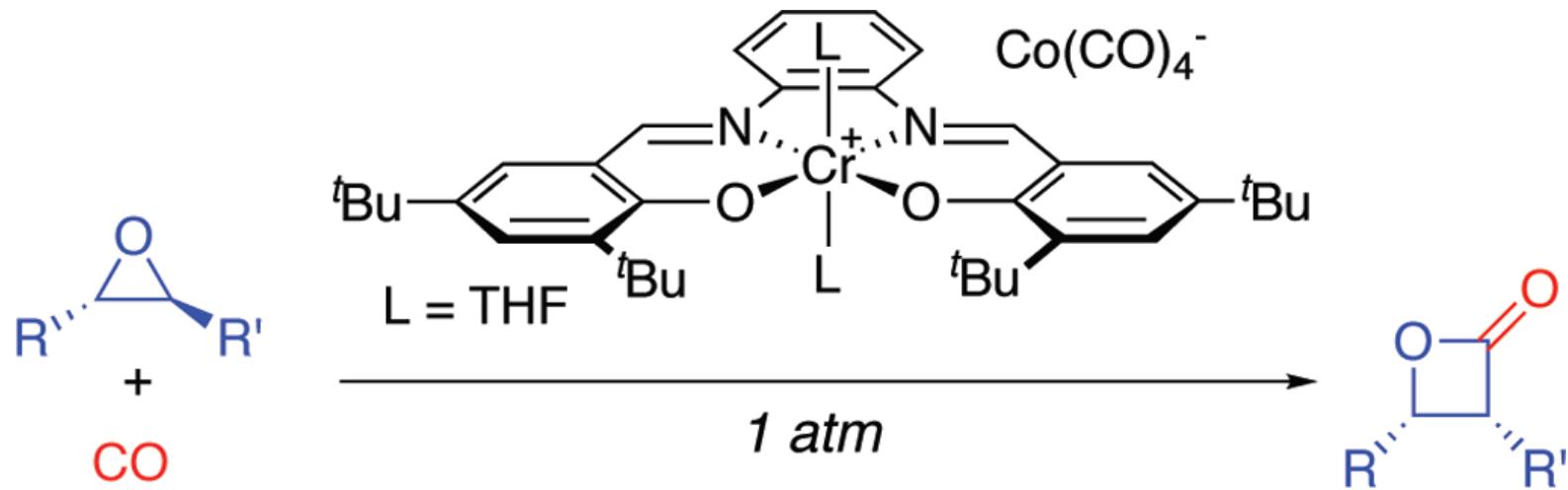
# Future trends – ESI-MS<sup>n</sup> for molecular labeling

Coding Macromolecules: inputting information  
in polymers using monomer-based alphabets

Jean-François Lutz



# Biodegradable polymers synthesis based on clean coal technologies and biomass



John W. Kramer, Emil B. Lobkovsky, Geoffrey W. Coates  
*Organic Letters*, 8 (2006) 3709-3712

Tomasz Bałakier, Wojciech Chaładaj, Janusz Jurczak, Grażyna Adamus, Marek Kowalcuk  
*Tetrahedron*, 69 (2013) 4990-4993

# Decoding

## Theoretical fragmentation pathway of the molecular ion at m/z 1033 selected from diblock copolyester

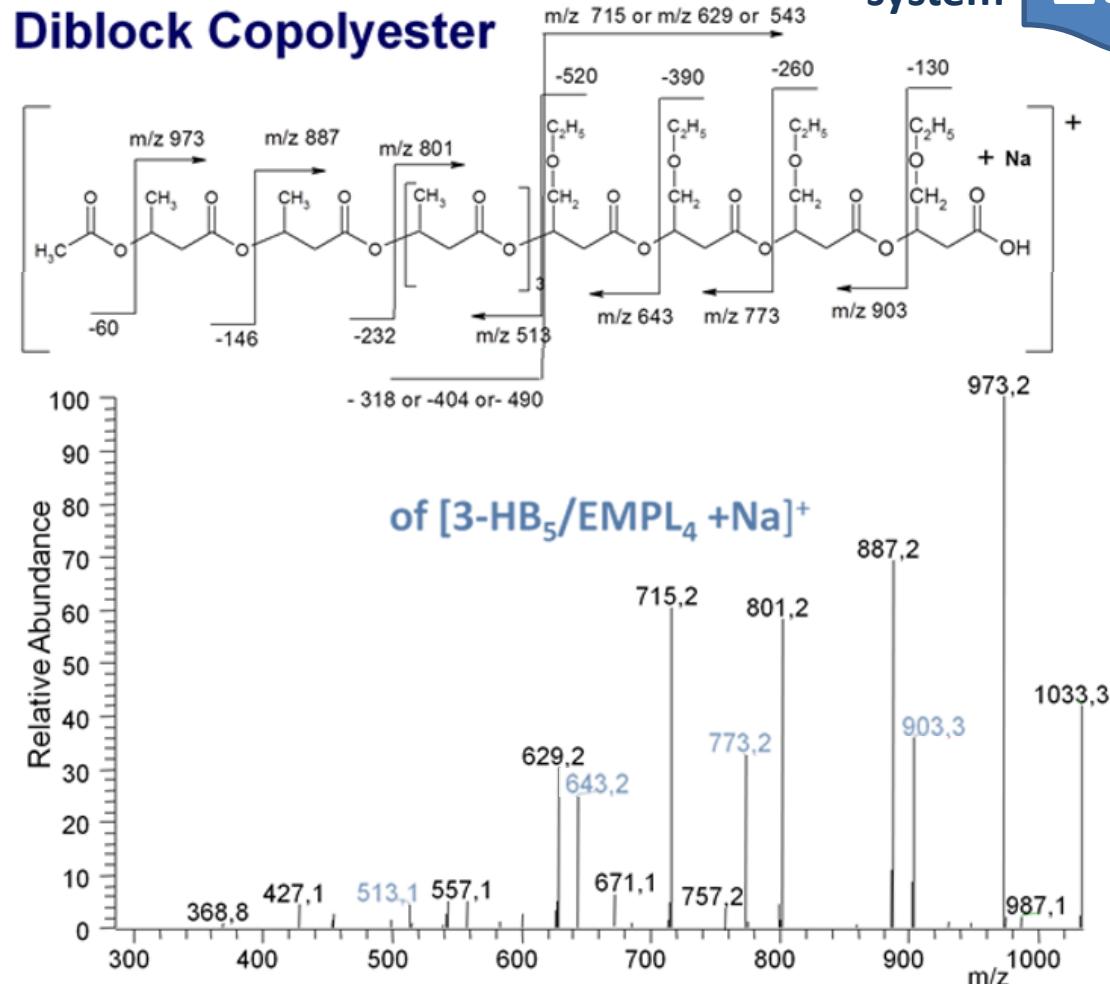
**ESI-MS/MS  
fragmentation  
spectrum of the  
molecular ion  
at m/z 1033 selected  
from ESI-MS  
spectrum of diblock  
copolyester**



## Diblock Copolyester

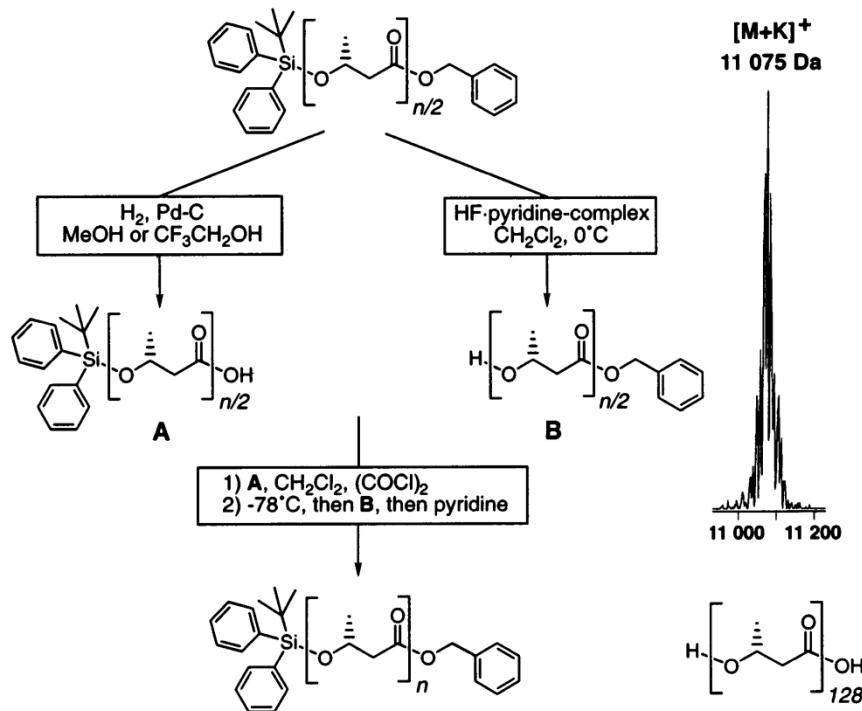
## decimal system

15



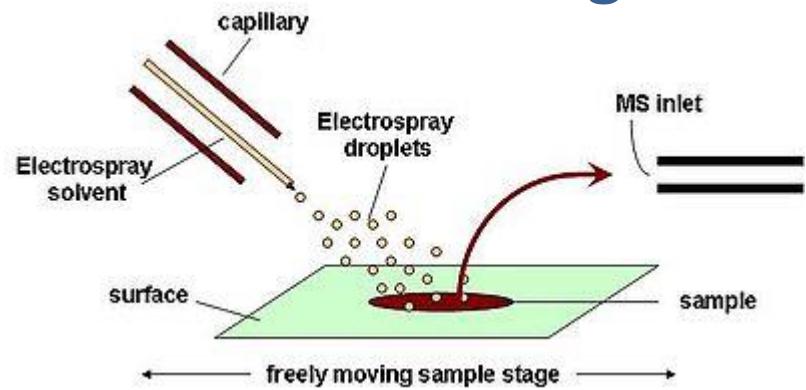
# Molecular labeling

“Writing”



AD 2016 = 11111100000

“Reading”



Monodisperse PHA oligomers

DESI-MS/MS

D. Seebach, M.G. Fritz : *International Journal of Biological Macromolecules*, 25 (1999) 217

# Podsumowanie

- Nowa strategia badań jaką jest inżynieria odpowiedzialności w zakresie biotworzyw prowadzi do poznania zależności między strukturą, właściwościami i funkcją biotworzyw jako materiałów opakowaniowych nowej generacji.
- Umożliwia zatem zminimalizowanie ewentualnych niepowodzeń związanych z przyszłym wykorzystaniem takich opakowań.
- To nowe podejście obejmuje badania tych materiałów przed, w czasie i po ich specjalistycznym zastosowaniu, w szczególności jako opakowań o przedłużonym okresie stosowania.

# Message to take home





We've been around  
for over **180 years**



**The University of Wolverhampton has a long and cherished history dating back to Wolverhampton's Mechanics' Institute and College of Art in the mid-1800s**

CMPW 1954  
PAN 2014



Centre of Polymer and Carbon Materials  
Polish Academy of Sciences



# Acknowledgements

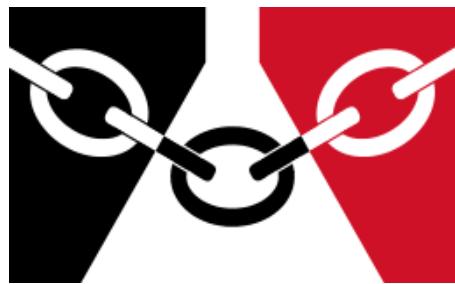
Co-authors of mentioned publications

Research supported by

POIG.01.03.01-00-018/08

NCN 2016/21/D/ST8/01993

M ERA.NET „Pelargodont” under Horizon 2020



**European Union**  
European Regional  
Development Fund



DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ

