

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Lan KRESNIK

**VPLIV REAKCIJSKIH POGOJEV NA SINTEZO
POLIMLEČNE KISLINE**

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, oktober 2022

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

VPLIV REAKCIJSKIH POGOJEV NA SINTEZO POLIMLEČNE KISLINE

Diplomsko delo

Študent(ka):	Lan KRESNIK
Študijski program:	Tehnologija polimerov
Mentor:	izr. prof. dr. Irena PULKO
Somentor:	pred. Maja TURIČNIK

Slovenj Gradec, oktober 2022

IZJAVA

Podpisani Lan Kresnik izjavljam, da:

- je bilo predloženo diplomsko delo opravljeno samostojno pod mentorstvom;
- predloženo diplomsko delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršnekoli izobrazbe na drugi fakulteti ali univerzi;
- soglašam z javno dostopnostjo diplomskega dela v knjižnici Fakultete za tehnologijo polimerov v Slovenj Gradcu. Na Fakulteto za tehnologijo polimerov neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve diplomskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico ponuditi diplomsko delo javnosti na svetovnem spletu preko repozitorija DiRROS.

Slovenj Gradec, _____

Podpis: _____

POVZETEK

Vpliv reakcijskih pogojev na sintezo polimlečne kisline

Polimlečna kislina (PLA) je biološko razgradljiv, termoplastični polimer, ki ga je mogoče pridobiti iz obnovljivih virov, kot sta sladkorni trs in škrob. Je vsestranski alifatski poliestar, ki je pogosto pridobljen iz alfa-hidroksi kisline. Je eden izmed najbolj obetavnih biološko razgradljivih polimerov in je bil v zadnjih dveh desetletjih obsežno raziskan. Je relativno poceni in ima nekaj dobrih lastnosti, zaradi katerih je primeren za različne aplikacije. PLA je polilaktid z visoko molekulsko maso, ki je brezbarven, trd termoplastičen polimer s sijajem in lastnostmi podobnimi polistirenu. Zaradi dobrih fizikalnih in mehanskih lastnosti je PLA dober material kot nadomestilo za polimere iz nafte. V eksperimentalnem delu diplomske naloge smo s spreminjanjem sinteznih pogojev izvedli več eksperimentov z namenom določiti optimalne pogoje za sintezo PLA. Po pregledu literature smo se odločili, da bomo sintezo izvedli po postopku koordinativne polimerizacije z odpiranjem obroča (ROP). Postopek je sestavljen iz 3 korakov. Na začetku poteče polikondenzacija mlečne kisline. Polikondenzacija je potekala pri temperaturi 160 °C v dušikovi atmosferi, spreminjali smo čas reakcije. Stranski produkt te prve faze, sinteze oligomerov, je voda. Nato sledi depolimerizacija oligomerov, s čimer pridobimo laktid. Depolimerizacija je potekala pri temperaturah med 220-240 °C ob prisotnosti katalizatorja in pod vakuumom. Laktid smo nato očistili z etil acetatom. Zadnji korak je polimerizacija laktida z odpiranjem obroča, ki vodi do sinteze PLA. Pridobljene produkte smo okarakterizirali z infrardečo spektroskopijo s Fourierjevo transformacijo (FTIR), diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) in termogravimetrično analizo (TGA). Na podlagi dobljenih rezultatov lahko zaključimo, da smo uspešno sintetizirali oligomere polimlečne kisline, laktid in polimlečno kislino. Ugotovili smo, da je pomemben dodatek katalizatorja v drugi fazi, v kateri ključno vlogo za uspešno sintezo laktida lahko pripišemo ustreznemu vakuumu.

Ključne besede:

PLA, polimer, oligomer, polikondenzacija, laktid.

SUMMARY

Influence of reaction conditions on polylactic acid synthesis

Polylactic acid (PLA) is a biodegradable thermoplastic polymer that can be derived from renewable sources such as sugarcane and starch. It is a versatile aliphatic polyester often derived from an alpha hydroxy acid. It is one of the most promising biodegradable polymers and has been extensively researched over the past two decades. It is relatively inexpensive and has some good properties that make it suitable for a variety of applications. PLA is a high molecular weight polylactide, a colorless, hard thermoplastic polymer with a gloss and properties similar to polystyrene. Due to its good physical and mechanical properties, PLA is a good substitute for petroleum-based polymers. In the experimental part of the thesis, several experiments were conducted, changing the synthesis conditions to determine the optimal conditions for the synthesis of PLA. After reviewing the literature, we decided to perform the synthesis by ring-opening coordination polymerization (ROP). The process consists of 3 steps. At the beginning, polycondensation of lactic acid takes place. The polycondensation took place at a temperature of 160 °C in a nitrogen atmosphere, and the reaction time was varied. The byproduct of this first phase, oligomer synthesis, is water. The oligomers are then depolymerized to give lactide. The depolymerization took place at temperatures between 220-240 °C in the presence of a catalyst and under vacuum. The lactide was then purified with ethyl acetate. The last step is the ring-opening polymerization of lactide leading to the synthesis of PLA. The obtained products were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). Based on the obtained results, it can be concluded that polylactic acid oligomers, lactide and polylactic acid were successfully synthesized. We found that the addition of the catalyst in the second phase is important, and the key role for the successful synthesis of lactide can be attributed to the appropriate vacuum.

Keywords:

PLA, polymer, oligomer, polycondensation, lactide.

KAZALO

1 Uvod	1
2 Teoretični del	2
2.1 Zgodovina mlečne kisline	2
2.1.1 Mlečna kislina danes	2
2.2 Lastnosti mlečne kisline	2
2.3 Uporaba mlečne kisline	3
2.4 Proizvodne tehnologije	4
2.4.1 Kemijska sinteza	4
2.4.2 Fermentacija mlečne kisline	5
2.5 Laktid	6
2.5.1 Pridobivanje laktida	6
2.5.2 Lastnosti laktida	7
2.6 Polimlečna kislina	9
2.6.1 Biorazgradljivost PLA	10
2.6.2 Vplivi na okolje	11
2.6.3 Toplotna stabilnost PLA	12
2.6.4 Lastnosti PLA	12
2.6.5 Sinteza PLA	13
2.6.6 Neposredna polikondenzacija	14
2.6.7 Azeotropna dehidrativna kondenzacija	14
2.6.8 Polimerizacija z odpiranjem obroča	15
3 EKSPERIMENTALNI DEL	20
3.1 Sinteza laktida – 1. eksperiment	20
3.2 Sinteza laktida – 2. eksperiment	22
3.3 Sinteza laktida – 3. eksperiment	22
3.4 Sinteza laktida – 4. eksperiment	23
3.4.1 Sinteza polimlečne kisline iz laktida – eksperiment 4.1 in 4.2	24
3.5 Analiza	25
3.5.1 FTIR	25
3.5.2 TGA	26
3.5.3 DSC	26
4 REZULTATI IN DISKUSIJA	28
4.1 Sinteza oligomera	29
4.2 Sinteza laktida	30
4.3 Sinteza PLA	31
4.4 FTIR	32
4.5 DSC analiza	32
4.6 TGA analiza	33
5 Sklep	35
SEZNAM LITERATURE IN VIROV	36

SEZNAM TABEL _____	40
SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV _____	41
SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC _____	42
PRILOGE _____	43
Priloga 1: FTIR spektri _____	43
Priloga 2 : TGA analiza _____	54

1 UVOD

V današnjem času je večina embalaže izdelane iz polimerov na petrokemični osnovi. Kljub mnogim prednostim takšnih polimerov se v zadnjem času vse več govori o njihovih slabostih. Zmanjševanje virov nafte in plina, vedno višje cene, okoljske skrbi zaradi razgradnje, globalno segrevanje, onesnaževanje voda, navzkrižna kontaminacija pri njihovem recikliranju, so razlogi za iskanje alternativ. Zaradi omenjenih razlogov se je povečalo zanimanje za biopolimere oziroma biorazgradljive polimere [1].

V zadnjih letih se je povečala proizvodnja mlečne (LA) in polimlečne kisline (PLA), kar nakazuje potencial uporabe PLA v plastični industriji. Danes je večina polimlečne kisline uporabljene za embalažo za enkratno uporabo. Strokovnjaki v industriji pravijo, da se lahko ta material uporablja tudi za druge, dolgotrajne namene. Poleg možnosti zamenjave polimerov na osnovi nafte z obnovljivimi polimeri ima PLA lastnosti, zaradi katerih je primeren za posebne aplikacije. Zaradi svoje biokompatibilnosti so materiali na osnovi PLA zelo primerni v medicini – fiksacija kosti, tkivni inženiring, sistemi za dostavo zdravil ...[2].

Zaradi povečanja zanimanja za biorazgradljive polimere in polimlečno kislino smo želeli v diplomskem delu študirati vpliv reakcijskih pogojev na sintezo polimlečne kisline. Sinteza je bila izvedena v laboratorijskem merilu ob večinski uporabi standardne laboratorijske opreme. Sintetizirali smo iz mlečne kisline preko laktida kot vmesnega produkta, saj je na tak način možno sintetizirati PLA z višjo molekularno maso. S spreminjanjem pogojev (vakuum, temperatura, količine in vrste katalizatorja ...) smo sintetizirali PLA, jo karakterizirali in s tem preučili vpliv navedenih reakcijskih pogojev na sintezo PLA. Predpostavljamo, da bomo uspešno pridobili željen produkt in s spreminjanjem pogojev sinteze določili najboljše parametre za pridobitev polimlečne kisline. Tekom priprave diplomskega dela smo sintetizirali polimer na Fakulteti za tehnologijo polimerov v laboratoriju za sintezo polimerov. Meritve posameznih lastnosti materiala smo opravili na opremi v lasti Fakultete za tehnologijo polimerov. Uporabili smo sledeče naprave: FTIR, DSC in TGA.

2 TEORETIČNI DEL

Mlečna kislina oziroma 2-hidroksipropanojska kislina je najbolj razširjena in pogosta hidroksikarboksilna kislina. Je organska naravna kislina, ki se že dolgo časa uporablja v različnih industrijah, od živilske do farmacevtske, kemične, tekstilne... V zadnjem obdobju se je zanimanje za mlečno kislino še povečalo, saj lahko iz nje pripravimo polimer - polimlečno kislino (PLA), ki je biorazgradljiv in biokompatibilen polimer, ki se lahko uporablja na različnih področjih, od embalažne industrije do biomedicine [3].

2.1 Zgodovina mlečne kisline

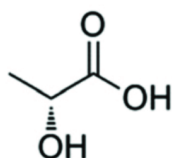
Mlečno kislino je leta 1780 odkril švedski kemik Scheele, v kislem mleku. Leta 1839 je Fremy izvedel mlečnokislinsko fermentacijo z različnimi ogljikovimi hidrati (sladkor, mleko, škrob) in s tem pridobil mlečno kislino. Leta 1857 je Pasteur odkril, da mlečna kislina ni sestavina mleka, temveč metabolit, ki ga nekateri mikroorganizmi proizvajajo s fermentacijo [3].

2.1.1 Mlečna kislina danes

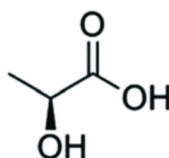
V zadnjih nekaj desetletjih se je proizvodnja mlečne kisline močno povečala zaradi razvoja novih tehnologij in načinov uporabe mlečne kisline. Leta 2013 je bilo svetovno povpraševanje po mlečni kisline ocenjeno na približno 714.000 ton. Pričakovalo se je vsakoletno povečevanje in leta 2020 je povpraševanje naraslo na 1.960.000 ton. Največji potrošniški trgi so ZDA, Kitajska in Evropa. Trije največji proizvajalci na svetu so Purac, Cargill in Henan Jindan Lactid Acid Technology Co., Ltd, ki so se v letu 2013 ponašali s skupno zmogljivost 505.000 ton. Cargill v veliki večini dobavlja mlečno kislino svoji hčerinski družbi NatureWorks, za proizvodnjo polimlečne kisline. Že leta 2010 je ameriško ministrstvo za energijo oddalo poročilo o kemikalijah prihodnosti in v to je bila vključena tudi mlečna kislina [3].

2.2 Lastnosti mlečne kisline

Mlečna kislina (LA) je rumeno do brezbarvna tekočina brez vonja. Je najpreprostejša hidroksikarboksilna kislina, z molekularno formulo $C_3H_6O_3$. Na sliki 1 vidimo kemijsko strukturo mlečne kisline.



L-(+)-Lactic acid



D-(-)-Lactic acid

Slika 1: Struktura mlečne kisline [3]

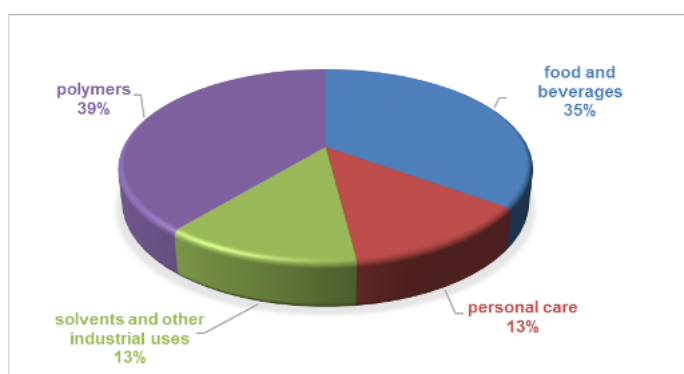
Molekula ima asimetričen ogljik, ki ji daje optično aktivnost. Najdemo jo v dveh optično aktivnih oblikah. L(+)-mlečna kislina in D(-)-mlečna kislina. Obstaja tudi mešanica L(+)-mlečne in D(-)-mlečne kisline. Oba izomera imata enake fizikalne lastnosti (tališče, topnost, disociacijska konstanta, gostota...) in kemijske lastnosti, razen v primeru reakcij, kjer so zraven prisotne druge spojine z optično aktivnostjo. V takšnih reakcijah pride do težav pri ločevanju, saj je uporaba tradicionalnih tehnik (kromatografija, destilacija...) omejena. Čisti izomeri se uporabljajo za posebne industrijske aplikacije, predvsem za sintezo polimlečne kisline. L(+)-mlečna kislina se v živih organizmih pojavlja pogosteje kot D(-)-mlečna kislina. V človeškem telesu se med krčenjem mišic pojavlja samo L(+)-mlečna kislina. Za uporabo v embalažni in prehrabeni industriji ter medicini je bolj pogosto uporabljena L(+)-mlečna kislina, ker je njena presnova v našem telesu hitrejša kot pri D(-)-mlečni kislini. Različne metode proizvodnje povzročijo različne količine izomerov. Pri proizvodnji mlečne kisline s kemično sintezo dobimo le mešanico obeh izomerov, kjer sta koncentraciji obeh izomerov enaki, medtem ko fermentacija omogoča proizvodnjo enega izomera v večji količini. V tabeli 1 so prikazane določene termodinamične lastnosti mlečne kisline [3].

Tabela 1: Termodinamične lastnosti LA [3]

Lastnost	Vrednost
Gostota pri 20°C (g/L)	1,249
Tališče (°C)	52,8 (D); 53,0 (L); 16,8 (DL)
Vrelišče (°C)	82,0 (DL) pri 0,5 mmHg; 122,0 (DL) pri 15 mmHg; 103 (D) pri 15 mmHg
Disociacijska konstanta (pKa) pri 25 °C	3,83 (D); 3,79 (L)
Toplotna kapaciteta (J/mol·°C) pri 20 °C	190 (DL)

2.3 Uporaba mlečne kisline

Mlečna kislina se uporablja v kemični industriji, v farmaciji, živilski industriji in v medicini. Uporaba in povpraševanje po mlečni kislini sta prikazani na sliki 2.



Slika 2: Uporaba mlečne kisline [3]

Čeprav je komercialno na voljo že dlje časa, se je povpraševanje povečalo šele v zadnjih nekaj desetletjih. V živilski industriji, ki predstavlja velik del povpraševanja (35%), ima mlečna kislina številne uporabe. Uporablja se kot sredstvo za zakisovanje, ker ima manjšo kislost kot druge kisline, ki se uporabljajo pri hrani, ter kot konzervans. Uporablja se tudi kot aroma, regulator pH, zaviralec bakterij pri predelavi hrane (sladkarije, kruh, brezalkoholne pijače, pivo...). Prav tako je bistvena sestavina v fermentirani hrani, kot so jogurti, masla in vložena zelenjava. Mlečna kislina se uporablja v industriji usnja, v postopkih odstranjevanje vodnega kamna, v tekstilni industriji kot jedkalo za barvanje, lahko nadomesti etilen glikol v antifrizu, ker je bolj učinkovita in bolj cenovno ugodna. V kemični industriji se uporablja za pretvorbo v etanol, propilen glikol in akrilne polimere. Derivati mlečne kisline se uporabljajo kot topila, emulgatorji in mehčalci. Uporablja se tudi v proizvodnji propilen oksida, acetaldehida, akrilne kisline, propanojske kisline, 2,3-pentandiona, etil laktata, laktida in polimlečne kisline. V farmacevtski industriji in medicini se uporablja v vsadkih, tabletah, dializi, v kirurških šivih in sistemih za nadzorovano sproščanje zdravil. V kozmetični industriji se uporablja pri izdelavi higienskih in estetskih izdelkov zaradi svojih vlažilnih, protimikrobnih in pomlajevalnih učinkov na kožo, kot tudi v izdelkih za ustno higieno. V zadnjih letih so se razvile nove aplikacije za mlečno kislino, od katerih je največja proizvodnja biološko razgradljivih in biokompatibilnih PLA polimerov. Največji delež povpraševanje po mlečni kislini (39%) predstavlja proizvodnja polimerov [3].

2.4 Proizvodne tehnologije

Molekula mlečne kisline se naravno nahaja v rastlinah, mikroorganizmih in živalih, proizvajamo jo lahko tudi s fermentacijo ogljikovih nitratov ali s kemično sintezo iz premoga, naftnih derivatov in zemeljskega plina. Industrijsko lahko mlečno kislino proizvedemo s fermentacijo ali s kemijsko sintezo. Čeprav se mešanica mlečne kisline vedno izvede s kemijsko sintezo iz petrokemičnih virov, je mogoče z mikrobo fermentacijo iz obnovljivih virov pridobiti optično čisto L(+)- ali D(-)-mlečno kislino, če izberemo ustrezen mikroorganizem. Fermentacija ima določene prednosti, saj uporabljamo bolj poceni obnovljive substrate (v primerjavi z nafto), postopek poteka pri nizkih proizvodnih temperaturah in zanjo potrebujemo malo energije [3].

2.4.1 Kemijska sinteza

Wislicenus je leta 1863 odkril proizvodnjo mlečne kisline s kemično sintezo z uporabo laktonitrila, ki je bil stranski produkt pri proizvodnji akrilonitrila. Vodikov cianid (HCN) se doda tekočemu acetaldehidu (CH_3CHO) v prisotnosti baznega katalizatorja pod visokim tlakom in nastane laktonitril. Pridobljen laktonitril očistimo z destilacijo in hidroliziramo z žveplovo kislino (H_2SO_4), da dobimo mlečno kislino ($\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$) in amonijevo sol ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Nato se mlečna kislina zaestri z metanolom (CH_3OH) in s tem dobimo metil laktat ($\text{CH}_3\text{CHOHCOOCH}_3$). Metil laktat destiliramo in hidroliziramo z vodo, da nastaneta mlečna kislina in metanol. Metanol se loči z destilacijo in reciklira.

Proizvodnja mlečne kisline po tej poti je draga in odvisna od stranskih proizvodov iz drugih industrij, ki so pridobljeni iz fosilnih goriv. Poleg tega, sinteza proizvede mešanico mlečne kisline in za številne specifične aplikacije je zaželen le eden od izomerov mlečne kisline. Zaradi dragih surovin, nečistosti kisline in odvisnosti od drugih industrij, se namesto sinteze bolj pogosto uporablja biotehnološki proces, ki mu pravimo fermentacija [3].

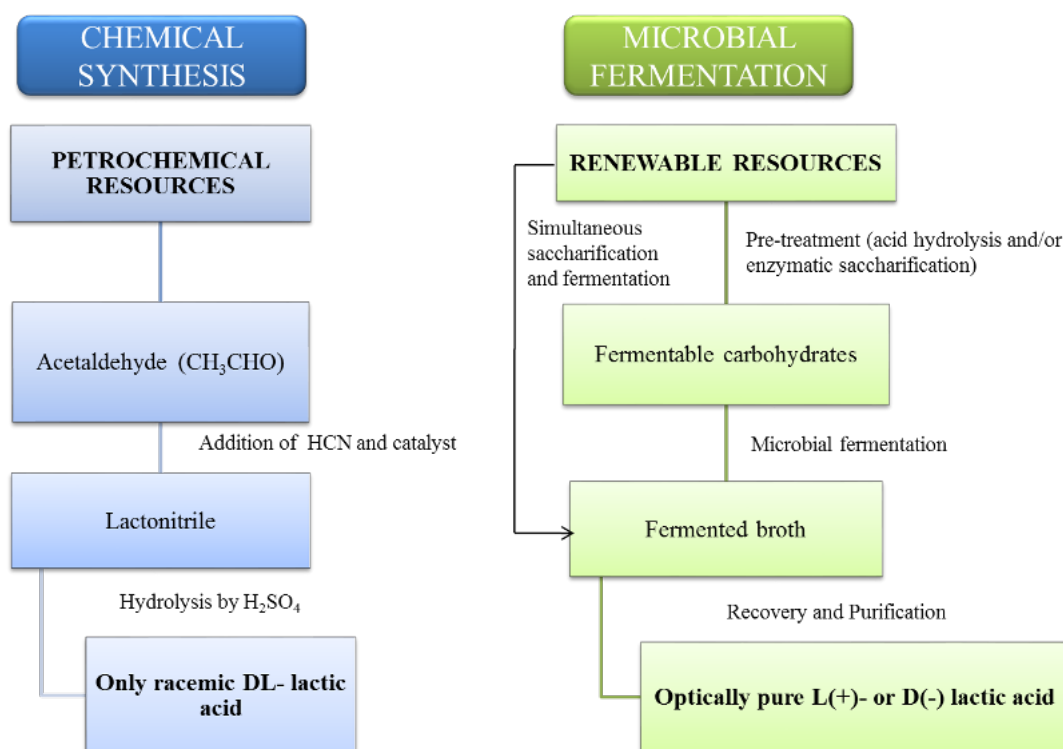
2.4.2 Fermentacija mlečne kisline

Skoraj 90 % celotne mlečne kisline se proizvede z bakterijsko fermentacijo, preostali del pa s hidrolizo laktonitrila. S fermentacijo lahko pridobimo optično čisto L(+)- ali D(-)-mlečno kislino. Ta metoda je bila deležna velikega zanimanja, saj je z okoljskega vidika zelo privlačna [4].

Prednosti fermentacije so:

- nismo odvisni na fosilna goriva,
- zmanjšanje emisij CO₂,
- majhni proizvodni stroški,
- uporaba biokatalizatorja,
- visoka specifičnost proizvoda.

Učinkovitost fermentacije je odvisna od načina delovanja, katere bakterije imamo in fermentacijskih substratov. Mlečno kislino proizvaja več mikrobnih vrst, vključno z bakterijami, glivami, kvasovkami, cianobakterijami in algami. Proizvaja se s postopkom heterofermentacije ali homofermentacije glede na vrsto uporabljene mlečnokislinske bakterije. V procesu heterofermentacije se iz heksoze tvorijo ekvimolarne količine mlečne kisline, očetne kisline, etanola in ogljikovega dioksida. V procesu homofermentacije pa iz heksoze nastane le mlečna kislina. Večina komercialne mlečne kisline se proizvede z bakterijsko fermentacijo ogljikovih hidratov s pomočjo homofermentativnih organizmov iz rodu *Lactobacillus*, ki proizvajajo izključno mlečno kislino. V zadnjih letih so čiste sladkorje in živilske pridelke nadomestili poceni viri biomase, kot so škrob, celulozni kmetijski ostanki in stranski proizvodi iz živilske industrije. Postopek fermentacije predstavlja visok strošek zaradi visoke začetne koncentracije substrata in inhibicija končnega produkta, kar zmanjša produktivnost in donos fermentacije. Raziskovalci si prizadevajo razviti trajnostne procese produkcije mlečne kisline, da bi dosegli učinkovito proizvodnjo. Do danes je bilo izvedenih več študij z uporabo metaboličnega inženirskega pristopa za proizvodnjo, z namenom, da izboljšamo produktivnost. Mikrobnna proizvodnja v kislih pogojih je ugodna saj s tem zmanjšamo stroške. Uporaba bakterij, ki so tolerantne na kisline, bi rešila glavne probleme, s katerim se srečujemo. Fermentacija mlečne kisline v kislem okolju odpravi potrebo po nevtralizatorjih, olajša končno predelavo in zniža skupne stroške. S tem postane postopek cenejši, enostavnejši in lažji. Na sliki 3 vidimo oba postopka pridobivanja mlečne kisline [4].



Slika 3: Sinteza mlečne kisline [3]

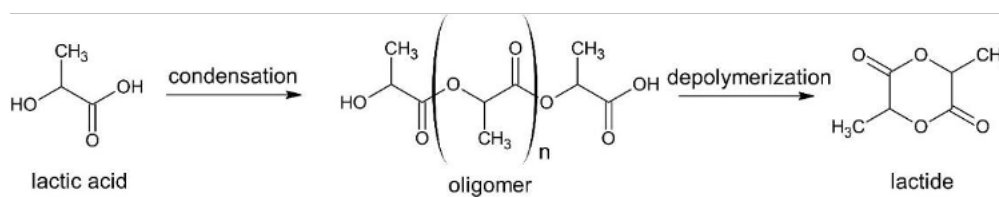
2.5 Laktid

Laktid (3,6-dimetil-1,4-dioksan-2,5-dion) je ciklični ester, ki se uporablja kot vmesni produkt pri proizvodnji polimlečne kisline. Ta dimer dosega na trgu visoko ceno zaradi dragega in dolgotrajnega postopka njegove sinteze. Dejavniki, kot so racemizacija, nizka selektivnost in visoka poraba energije, so povezani s postopkom njegove proizvodnje. Čistost laktida je odvisna od reakcijskih pogojev in sestave oligomera; zato je potrebno pri proizvodnji dimera upoštevati oba dejavnika. Temperatura, čas, tlak, molekulska masa oligomera, pa tudi vrsta in koncentracija katalizatorja so parametri, ki jih je potrebno optimizirati, da dosežemo visok izkoristek laktida z nizko stopnjo racemizacije. Ko je laktid pridobljen iz mlečne kisline, ki je kiralna molekula, ima dva stereocentra, ki obstajata kot dva enantiomera (L- in D-laktid, tališče $97\text{ }^\circ\text{C}$). Večjega zanimanja je deležen L-laktid, ker ima boljše absorpcijske in biokompatibilne lastnosti kot pa D-laktid. Na trgu je vse več zanimanja in povpraševanja po laktidu. Vendar je o sintezi in postopkih pridobivanja laktida malo informacij, večina literature, ki se nanaša na proizvodnjo laktida najdemo v patentih [5].

2.5.1 Pridobivanje laktida

Za proizvodnjo laktida je potrebna čista mlečna kislina po fermentaciji ogljikovih hidratov, saj lahko nečistoče (alkoholi, karboksilne kisline itd.) v tem procesu negativno vplivajo na tvorbo laktida. Laktid je ciklični ester, ki ga tvorita dve molekuli mlečne kisline, pridobljeni s polikondenzacijo mlečne kisline, ki ji nato sledi depolimerizacija

predpolimera PLA pri segrevanju in znižanem tlaku. Na sliki 4 vidimo potek sinteze laktida [5].

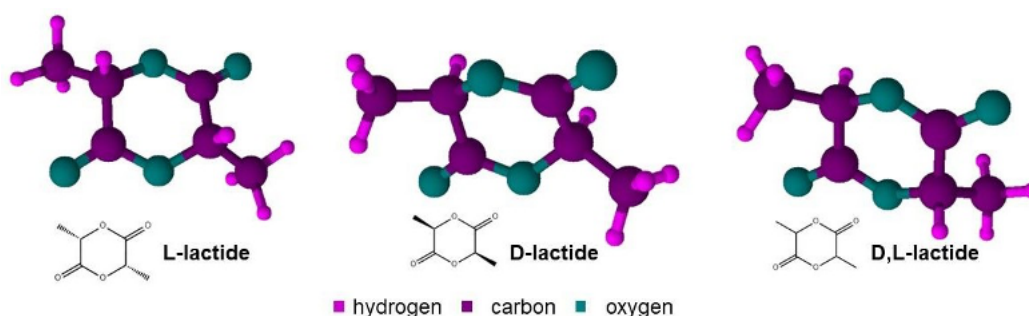


Slika 4: Sinteza laktida [5]

Nastajanje laktida poteka v dveh korakih: najprej se s polikondenzacijo mlečne kisline pridobi predpolimer (oligomer), nato pa se laktid sintetizira s postopkom depolimerizacije. Na splošno oba koraka potekata pri visokih temperaturah (blizu oz. več kot 200 °C), kar pomeni visoko porabo energije. Poleg tega je čiščenje laktida ključni korak, ki lahko privede do povečanja stroškov proizvodnje PLA preko ROP [5].

2.5.2 Lastnosti laktida

Laktid ima tri izomerne oblike, (S,S)-L, (R,R)-D in (S,R)/(R,S)-mezo, pri čemer je L-laktid najbolj komercialno dostopen. Vse tri oblike vidimo na sliki 5. Optična aktivnost mlečne kisline nadzoruje izomerizem sintetiziranega laktida, ki določa lastnosti končnega polimera [5].



Slika 5: Izomerne oblike laktida [5]

Fizikalno-kemijske lastnosti laktida se med njegovimi izomernimi oblikami ne razlikujejo veliko, pomembno pa vplivajo na reakcije polimerizacije, pri katerih dobimo poli(laktid) z različnimi lastnostmi kot so optične strukture, tališče (T_m), mehanske lastnosti, hitrost razgradnje, hitrost kristalizacije, obseg kristalizacije itd. Med temi lastnostmi velja, da T_m laktidov velja za eno najbolj zanimivih lastnosti za sintezo polimerov, saj se ROP izvaja pri temperaturah nad T_m laktidov in pod temperaturo toplotne razgradnje PLA, kar vpliva tudi na predelavo polimerov [5].

T_m laktidov se gibljejo od 95 - 98 °C za D- in L-laktide; 53 - 54 °C za mezolaktid; in, 122 - 126 °C za rac-laktid. Poli(L-laktid) (PLLA) ima ravnotežno tališče pri približno 207 °C in praktično T_m okoli 180 °C, ko kristalizira pri 100 °C. Medtem ko je najnižja

temperatura obdelave za polimere običajno $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ nad T_m , je temperatura obdelave za PLLA do $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ nad T_m . Zato uporaba različnih izomerov za poli(laktidno) (kopolimerizacijo) sintezo povzroči kopolimere laktidov z različnimi termičnimi lastnostmi in makromolekularno arhitekturo. Te razlike med dobljenimi kopolimeri so odvisne od reakcij med komonomeri in pogojev polimerizacije, ki vplivajo na pretvorbo in porazdelitev komonomerov. Koordinativna polimerizacija z odpiranjem obroča (ROP) omogoča večji nadzor nad porazdelitvijo komonomerov v polimerni verigi, omogoča nižjo polidisperznost in višje molske mase v primerjavi s polikondenzacijo. To vrsto polimerizacije lahko izvajamo v raztopini, talini ali suspenziji z uporabo različnih polimerizacijskih mehanizmov. Ko gre za enantiomerno čiste monomere (L-laktid ali D-laktid), pride do nastanka polimerne verige izotaktične strukture; uporaba rac-laktida kot monomera se lahko uporabi tudi za pridobitev izotaktične strukture. Polimeri, ki jih tvorijo mezolaktidni monomeri, lahko predstavljajo sindiotaktično strukturo z izmenično razporeditvijo D- in L-laktidnih izomerov ali heterotaktično z dvojno razporeditvijo D- in L-laktidnih izomerov. Polimerizacija L,L-laktida dobi linearno arhitekturo homopolimerne verige z visoko molsko maso (nad 70 kDa). Polimerizacija L,L-laktida ali D,D-laktida z mezolaktidom daje linearno kopolimerno makromolekularno arhitekturo z visoko molsko maso. Rac- in mezolaktid omogočata pridobivanje linearnih kopolimerov z molsko maso od nizke (<20 kDa) do visoke molske mase (>70 kDa). V literaturi je mogoče opaziti raznolikost molske mase, pridobljene za te polimere, saj uporaba katalizatorjev, iniciatorjev in različnih reakcijskih pogojev vodi do precejšnjih razlik v molski masi dobljenih polimerov. Ugotovljeno je, da vsaka vrsta katalizatorja vodi do določenega mehanizma polimerizacije, ki je lahko ionski, koordinacijski ali radikalski. Industrijski procesi z uporabo kositrovega oktanoata $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$ kot katalizatorja polimerizacijske reakcije s koordinacijskim mehanizmom dosegajo polimere z molsko maso nad 100 kDa ali celo 1000 kDa, če se izvajajo v prisotnosti alkohola. Mehanizmi koordinacije in vstavljanja se raziskujejo tudi z uporabo drugih vrst katalizatorjev, kot so aluminijevi alkoksidi. V tem primeru dobimo polimere z molsko maso manj kot 100 kDa v reakcijah, ki lahko trajajo več dni. Poleg teh so v literaturi predstavljeni tudi drugi katalizatorji, sestavljeni iz prehodnih kovin. Možnost uporabe različnih racemičnih struktur laktidov pri sintezi polimerov prinaša pomembne koristi za lastnosti polimera, kot so možnost predelave pri nižjih temperaturah in nižjih stopnjah hidrolitske in oksidativne razgradnje. Vendar je polimerizacija cikličnih monomerov odvisna od termodinamičnih in kinetičnih dejavnikov. S termodinamičnega vidika je laktid singularen šestčlenski obroč, ki se lahko polimerizira. Kaže negativno entalpijo polimerizacije, kar kaže na visoko eksotermno reakcijo, okoli 23 kJ/mol do $27,0\text{ kJ/mol}$, in entropijo $13,0\text{ kJ/mol K}$ pri 400 K . Laktid je topen v vodi, alkoholih (metanol, izopropanol), oksigeniranih (etil acetat, aceton, butanon, tetrahidrofuran) in organokloridnih (metilenklorid, kloroform) topilih, poleg organskih (benzen, toluen, ksilen). V vodi laktid hidrolizira v mlečno kislino pri sobni temperaturi. Hitrost hidrolize mezo-laktida je višja od hidrolize D/L-laktida. V drugih topilih je topnost laktida sorazmerna izpostavljeni temperaturi [5].

Cunha in sodelavci so pri svojih raziskavah opravili sintezo laktida z ROP in napravili karakterizacijo komercialnega L-laktidnega monomera (Purasorb® L). Dobljeni podatki so pokazali, da se L-laktid popolnoma razgradi pri temperaturi 233 °C. To so določili s termogravimetrično analizo. Analiza infrardeče absorpcije (FTIR) L-laktida je pokazala prisotnost absorpcijskih signalov L-laktida pri približno 935 cm⁻¹ (raztezanje estrske skupine C-COO), 1056 cm⁻¹ (deformacija obroča COO), 1093 cm⁻¹ (raztezanje C-C), 1240 cm⁻¹ (simetrično raztezanje COC laktonskega obroča), 1266 cm⁻¹ (raztezanje CH₂ in CH) in 1754 cm⁻¹ (vez C=O) [5].

2.6 Polimlečna kislina

Polimlečna kislina (PLA) je biološko razgradljiv, termoplastični polimer, ki ga je mogoče pridobiti iz obnovljivih virov kot sta sladkorni trs in škrob. Je vsestranski alifatski poliester, ki je pogosto pridobljen iz alfa-hidroksi kisline. Je eden izmed najbolj obetavnih biološko razgradljivih polimerov in je bil v zadnjih dveh desetletjih obsežno raziskan. Je relativno poceni in ima nekaj dobrih lastnosti, zaradi katerih je primeren za različne aplikacije. PLA je polilaktid z visoko molekulsko maso, ki je brezbarven, trd termoplastičen polimer s sijajem in lastnostmi podobnimi polistirenu. Zaradi dobrih fizikalnih in mehanskih lastnosti je PLA dober material kot nadomestilo za polimere iz nafte. V preteklosti je visoka cena omejevala uporabo le na medicino, danes pa so z novimi načini polimerizacije laktida omogočili široko proizvodnjo PLA za različna področja [6].

Fizikalne lastnosti polimlečne kisline z visoko molekulsko maso so odvisne od njene gostote, toplotne zmogljivosti, mehanskih in reoloških lastnosti. V trdnem stanju je PLA lahko amorfen ali delno kristaliničen, odvisno od stereokemije in termične zgodovine. Amorfni polimer je topen v večini organskih topil, kot so tetrahidrofuran (THF), klorirana topila, benzen, acetonitril in dioksan. Za amorfno polimlečno kislino je temperatura steklastega prehoda (T_g) zgornja meja uporabe za večino komercialnih aplikacij. Za delnokristaliničen PLA sta T_g pri 58 °C in tališče med 130-230 °C pomembni za določanje temperatur uporabe. Če presežemo temperaturo T_g se amorfni PLA spremeni iz steklaste v gumijasto snov in se ob nadaljnjem segrevanju obnaša kot viskozna tekočina. Pod T_g se polimer obnaša kot steklasta snov s sposobnostjo lezenja, dokler se ne ohladi na temperaturo beta-prehoda pri temperaturi 45 °C. Pod to temperaturo postane polimer krhek [6].

Polimlečna kislina je zelo vsestranski, biološko razgradljiv alifatski poliester, pridobljen 100% iz obnovljivih virov. Zaradi svojih lastnosti je zelo primeren za uporabo v medicini, predvsem v tkivnem inženirstvu. Uporablja se kot material za pritrditev kosti, kot nosilec za dodajanje zdravil in tudi šivi so lahko iz PLA. Ker je zanimanje za biomedicino vse večje, je bila polimlečna kislina že široko raziskana za uporabo v medicini [7].

Pridobivanje PLA vključuje predelavo in polimerizacijo monomera mlečne kisline. Ker je mlečna kislina kiralna molekula ima PLA stereoizomere, kot so poli(L-laktid) (PLLA), poli(D-laktid) (PDLA) in poli(DL-laktid) (PDLLA). Izotaktična in optično aktivna PLLA in PDLA sta kristalna, medtem ko je relativno ataktična in optično neaktivna PDLLA amorfna. L-izomer predstavlja glavni del polimlečne kisline, ki je pridobljena iz obnovljivih virov saj večina mlečne kisline v naravi obstaja v tej obliki. PLA je dobila veliko pozornosti zaradi svoje odlične biokompatibilnosti in mehanskih lastnosti. Vendar pa lahko relativno dolgi časi razgradnje PLA in njena visoka kristaliničnost povzročijo vnetne reakcije v telesu. Da bi to preprečili, se lahko PLA uporablja kot kombinacija monomerov L-mlečne in D,L-mlečne kisline, ker se slednja hitreje razgradi brez tvorbe kristalnih fragmentov [7].

2.6.1 Biorazgradljivost PLA

Biorazgradljivost poliestra igra pomembno vlogo v biomedicinskih aplikacijah in tudi pri uporabi za ekološko embalažo. Preizkusi so pokazali, da je razgradnja PLA in njenih kopolimerov odvisna od njene kemične strukture, končnih skupin, molekulske mase, porazdelitve molekulske mase in pogojev pot katerimi poteka razgradnja. Tabela 2 prikazuje stopnjo razgradnje PLA in drugih sintetičnih poliestrov v človeškem telesu [8].

Tabela 2: Stopnja degradacije polimerov [8]

Polimer	Molska masa/kDA	Stopnja degradacije
PLLA	100-300	50% v 1-2 letih
PGA	/	100% v 2-3 mesecih
PLGA	40-100	100% v 50-100 dneh
PCL	40-80	50% v 4 letih
PCLA	100-500	100% v 3-12 mesecih
PTMC	14	9% v 30 tednih

Tabela pokaže, da je stopnja razgradnje polimlečne kisline počasnejša od stopnje razgradnje poliglikolida (PGA) in pravtako počasnejša od razgradnje kopolimerov poli (mlečno-co-glikolna) kislina (PLGA) in polikaprolakton-co-laktid (PCLA). Relativno počasna stopnja razgradnje je posledica slabe prepustnosti za vodo, ker je PLA delnokristalinična. Hidrolitska razgradnja se sprva pojavi v amorfni delih zaradi njihove višje stopnje absorpcije vode kot v kristaliničnih predelih. Razgradnja je lahko avtokatalitična zaradi proizvodnje karboksilnih končnih skupin, ki katalizirajo nadaljno hidrolizo. Avtokataliza pomeni hitrejšo stopnjo razgradnje. Razgradnje se pospeši pri segrevanju materiala, saj polimerne verige pri višjih temperaturah hitreje razpadajo [8].

Tsuji in sodelavci so testirali razgradnjo PLLA v različnih medijih pri pH 2,0, 7,4 in 12 in dokazali, da je v bazičnih medijih razgradnja hitrejša kot pa v kislem in nevtralnem mediju. Dokazali so tudi, da se hitrost razgradnje poveča v prisotnosti mikroorganizmov in encimov in hkrati raziskali, da ima stereokompleks PLLA in PDLA višjo odpornost na hidrolizo kot samo PLLA in PDLA [9].

PLA je najbolj raziskan in uporabljen biokompatibilen polimer, saj ne povzroča toksičnih ali rakotvornih učinkov v lokalnih tkivih. Poleg tega je končni produkt razgradnje v telesu mlečna kislina, ki se nato vključi v cikel trikarboksilne kisline in kasneje izloči ter nima negativnih učinkov na človeško telo. Tudi drugi alifatski poliestri in njihovi kopolimeri (PGA, PLGA, PCL, PCLA in PTMC) so dokazano nestrupeni in združljivi s tkivom. Čeprav so polimlečna kislina in njeni kopolimeri dovolj biokompatibilni za širok spekter uporab v medicini, imajo dve lastnosti, ki nekoliko omejujeta uporabo, in sicer hidrofobnost in pomanjkanje funkcionalnih skupin. Te težave lahko zaobidemo z uporabo površinske modifikacije. Različne spojine, vključno z biomimetskim apatitom, zunajceličnimi proteini (fibronektin, kolagen, vitronektin, entacin...) in pepitidi so bili vezani na površino PLA z nekovalentno ali kovalentno vezjo za izboljšanje interakcij med PLA in celicami [8].

2.6.2 Vplivi na okolje

PLA ima manjši negativni vpliv na okolje kot plastika na osnovi fosilnih goriv. Velika večina obstoječih polimernih materialov temelji na neobnovljivih surovinah, na primer polietilen tereftalat (PET), polivinil klorid (PVC), polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS) in poliamid (PA). Ti viri bodo sčasoma izčrpani. Pri proizvodnji sintetičnih polimerov in pri njihovem odstranjevanju se v ozračje sprošča CO₂, emisije CO₂ pa pomenijo potencialno grožnjo v obliko globalnega segrevanja. Čeprav to ne velja samo za industrijo polimerov, se moramo zavedati posledic globalnega segrevanja in skušati zmanjšati emisije CO₂. Danes je splošna javnost vse bolj zaskrbljena za naše okolje, za podnebne spremembe in se zaveda, da imamo omejene vire nafte in zemeljskega plina. Zaradi teh razlogov so polimeri na osnovi obnovljivih virov vedno bolj komercialno zanimivi in uporabni. PLA je biološko razgradljiv biopolimer, ki se v primerjavi z drugimi polimeri (PP, PE, PVC...) hitreje in lažje razgradi [8].

PLA ima številne prednosti, kar se tiče okoljske problematike [8]:

- priprava iz laktidnega monomera, ki ga je mogoče pridobiti iz obnovljivega vira,
- manjša poraba CO₂, ki je vodilni toplogredni plin,
- z uporabo PLA zmanjšamo porabo ostalih polimerov, kar pripomore k zmanjšanju mase odpadkov na odlagališčih,
- ima primerljive mehanske in fizikalne lastnosti kot PET in PS.

2.6.3 Toplotna stabilnost PLA

PLA je toplotno nestabilen in kaže hitro izgubo molekulske mase zaradi temperatur toplotne obdelave. Estrske vezi se razgrajujejo med toplotno obdelavo ali v pogojih, ki omogočajo hidrolizo. Domneva se, da se toplotna degradacija pojavi zaradi »naključnih prekinitev« glavne verige. Predvideva se, da je v proces razgradnje med toplotno obdelavo vključenih več reakcij, hidroliza, depolimerizacija, oksidativna razgradnja ter inter-intramolekularne reakcije transesterifikacije na monomerne in oligomerne estre. Taubner in Shisoo sta preučevala 3 parametre in njihov vpliv na toplotno razgradnjo PLA pri ekstruziji. Preučevala sta temperaturo predelave (210 - 240 °C), čas zadrževanja v ekstrudorju (1,75 in 7 minut) in vsebnost vlage v polimeru. Njunji rezultati so pokazali večjo razgradnjo polimera s povišanjem temperature in časa zadrževanja. Ugotovila sta, da ima sama temperatura nižji vpliv na znižanje molekulske mase kot čas zadrževanja. Prisotnost vlage je vplivala na izgubo Mn [1].

Različni dejavniki (velikost in oblika polimera, temperatura, vlaga, kristaliničnost, molekulska masa, porazdelitev molekulske mase, difuzija vode) vplivajo na hitrost razgradnje polimera. Yu in sodelavci so razvili matematični model za opis molekulske mase in indeksa polidisperznosti (PDI) pri toplotnih razgradnjah PLA. S tem modelom lahko napovemo spremembe molekulske mase. Njihov model temelji na mehanizmu naključnega krajšanja verige, vplivu temperature in časa na molekulsko maso in indeks polidisperznosti [1].

2.6.4 Lastnosti PLA

PLA ima edinstvene lastnosti kot so:

- dober videz,
- visoka mehanska trdnost,
- nizka toksičnost,
- dobre barijerne lastnosti.

Številni znanstveniki so preučili različne lastnosti PLA samega in tudi v kombinaciji z drugimi polimeri kot mešanico ali kopolimer. Preučili so mehanske in fizikalne lastnosti dveh PLA filmov z oznakama 4030-D (98% L-laktida) in 4040-D (94% L-laktidne smole). Na koncu so dobljene podatke primerjali z že znanimi lastnostmi polistirena in polietilen teraftalata. PLA filmi so pokazali dobro natezno trdnost (višja kot pri PS a nižja kot pri PET). Oba filma (4030-D in 4040-D) sta imela nižje tališče in steklasti prehod kot PET in PS, kar pomeni da je polimlečna kislina bolj primerna termično obdelavo. [1].

PLA ima najvišjo vrednost nateznega in upogibnega modula in najmanjšo udarno trdnost v primerjavi s PS, PP in HDPE. Raztezek ob pretrgu je nizek (približno 4 %), kar je višje le od PS. Nizka temperatura steklastega prehoda PLA omejuje njeno uporabo v termično obdelanih pakiranjih. Zaradi svoje nizke deformacije in nizke

temperature taljenja jo je bolje uporabiti pri postopkih termoformiranja. Pomembna karakteristika polimerov je njihova kristaliničnost, ki je pokazatelj količine kristaliničnega območja v polimeru. Kristaliničnost vpliva na številne lastnosti polimera, vključno s trdoto, natezno trdnostjo, modulom elastičnosti, togostjo in tališčem. Kristali PLA lahko rastejo v treh strukturnih položajih, imenovanih alfa, beta in gama oblike. Zanje so značilne različne konformacije vijačnice in simetrije, ki se razvijajo pri mehanskih in toplotnih obdelavah. Alfa oblika raste ob talini in hladni kristalizaciji, beta oblika se razvije pri mehanskem raztezanju stabilnejše alfa oblike, gama oblika pa je bila odkrita šele pred kratkim in je bila odkrita na substratu heksametilbenzena [1].

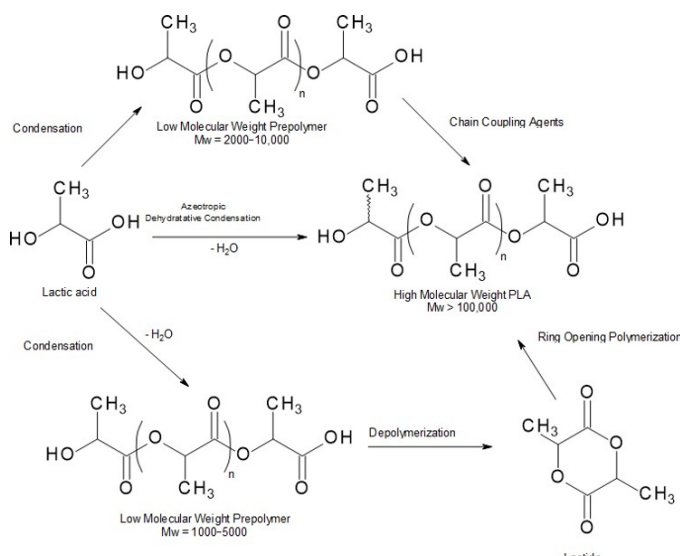
Di Lorenzo je meril stopnjo kristalizacije PLA v širokem temperaturnem območju z uporabo izotermičnih in neizotermičnih metod. Ugotovil je, da je stopnja kristalizacije PLA pri temperaturah med 100 in 118 °C zelo visoka. To lahko pripišemo visoki stopnji radialne rasti sferulitov (sferična polkristalna področja znotraj nerazvejanih linearnih polimerov) [10].

Dorgan in sodelavci so raziskali toplotne in reološke lastnosti dveh komercialnih vrst PLA, razvejanega in linearnega. Kinetika kristalizacije je bila hitrejša pri razvejanem. Daljši časi relaksacije pomenijo višjo viskoznost pri ničelni strižni hitrosti. Ugotovili so, da z razvejanjem verige polimera razširimo možnosti uporabe polimera [11].

Izgled polimera je pomemben, kadar ga uporabljamo pri barvanju tekstila in pri izdelavi embalaže, ker je zaželjena prozornost. Hutchinson in sodelavci so z elipsometričnimi meritvami določili optične lastnosti PLA z različnimi količinami deleža stereoizomerov. Z uporabo Cauchyjevih koeficientov so razvili enačbo za indeks loma PLA s širokim razponom deležev stereoizomerov (L-vsebina) v območju valovnih vlaken od 300 do 1300 nm [12].

2.6.5 Sinteza PLA

Obstajajo trije splošno znani načini pridobivanja PLA: kondenzacija mlečne kisline, azeotropna dehidrativna kondenzacija mlečne kisline in polimerizacija z odpiranjem obroča (ROP). Vsi trije postopki so prikazani na sliki 6 [13].



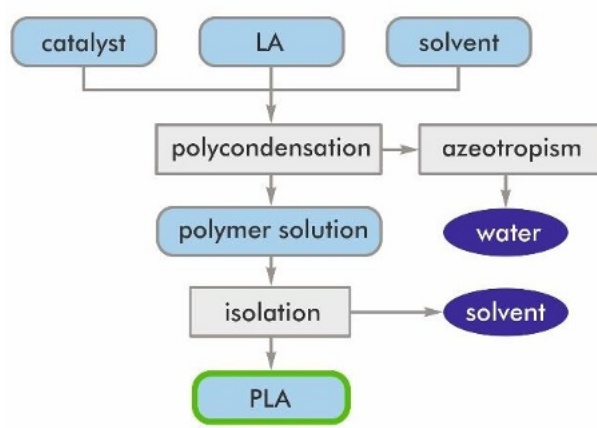
Slika 6: Postopki sinteze PLA [13]

2.6.6 Neposredna polikondenzacija

Postopek neposredne polikondenzacije pretvori mlečno kislino v oligomere, ki se nato nadalje polimerizirajo v PLA s sočasno dehidracijo, da se prepreči razgradnja polimernih molekul zaradi prisotnosti vode. Kljub temu je odstranjevanje vode, ki nastane pri kondenzaciji mlečne kisline, dokaj zahtevno predvsem v zadnji fazi polimerizacije, ker je difuzija vlage v zelo viskozni polimerni talini precej počasna. Preostala voda, ujeta v talino PLA, lahko omeji doseganje željene molekulske mase in s tem lastnosti PLA. Zato se postopek neposredne polikondenzacije malo uporablja [13].

2.6.7 Azeotropna dehidrativna kondenzacija

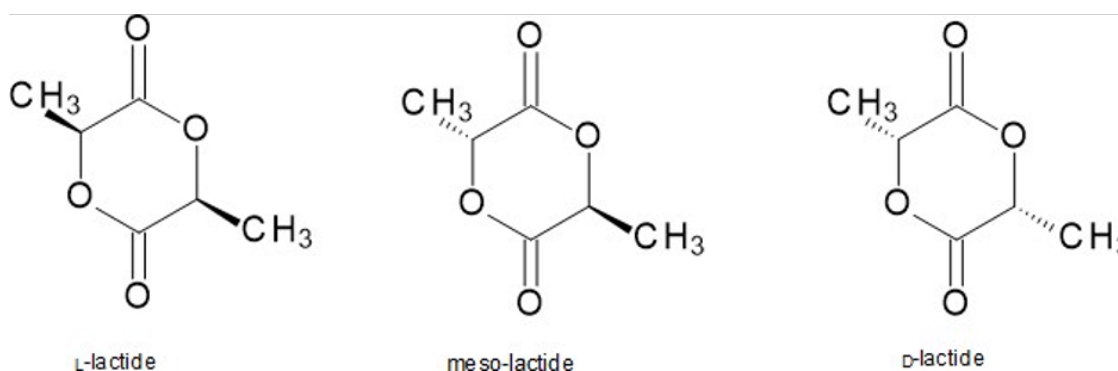
Med postopkom neposredne polikondenzacije LA je težava pri odstranjevanju proizvedene vode. Do leta 1995 je veljalo, da PLA z visoko molekulske maso ni mogoče pripraviti s polikondenzacijo LA. Napredek je dosegel Mitsui Chemicals Co. (Tokyo, Japonska), saj je njegova azeotropna dehidrativna polikondenzacija omogočila povečanje molekulske mase PLA. Ta metoda omogoča pridobitev PLA z visoko molekulske maso, vendar po sorazmerno dolgem reakcijskem času. Disociirano vodo odstranimo s tako imenovano tehniko azeotropne destilacije. Za to metodo se uporabljajo topila z visokim vreliščem. Azeotropna dehidracijska kondenzacijska reakcija LA zagotavlja PLA z visoko molekulske maso. Vendar je ta postopek problematičen ker se pri njem uporabljajo organska topila, zaradi česar je ta metoda ekološko neprivlačna. Postopek azeotropna kondenzacije je prikazan na sliki 7 [13].



Slika 7: Azeotropna kondenzacija [13]

2.6.8 Polimerizacija z odpiranjem obroča

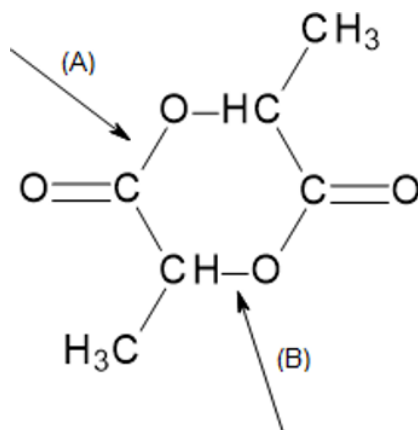
Polimerizacija z odpiranjem obroča (ROP), ki je katalizirana, je metoda, ki vključuje pretvorbo laktida (cikličnega dimera laktata) v PLA. Strukturo laktida vidimo na sliki 8 [13].



Slika 8: Struktura laktida [13]

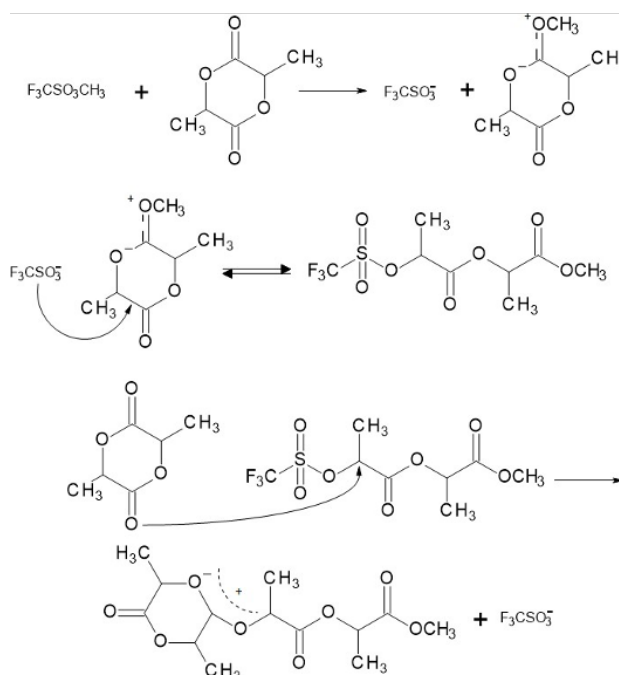
Na začetku se mlečna kislina dehidrira in polikondenzira v svoje oligomere pri visoki temperaturi in pod vakuumom, da se odstrani voda. Laktid se nato pridobi s katalitično depolimerizacijo teh kratkih verig PLA pod znižanim tlakom. Mezolaktid, mlečno kislino in preostalo vodo je mogoče odstraniti iz optično čiste D ali L oblike laktida na različne načine, kot sta kristalizacija ali destilacija. Prečiščeni laktid polimerizira z reakcijo polimerizacije z odpiranjem obroča v PLA pri temperaturah nad tališčem laktida in pod temperaturami razgradnje PLA. Nezreagirani laktid (približno 5 %) je potrebno odstraniti iz PLA, tekoča PLA smola se strdi in/ali kristalizira [13].

Poznamo tri različne mehanizme ROP za PLA: kationski, anionski in koordinativni. Med seboj se razlikujejo po tem, da se laktidni obroč odpre na različnih mestih, odvisno od uporabljenega iniciatorja/katalizatorja polimerizacije. Lahko se prekine vez med kisikom in ogljikom, ki pripada acilni skupini atomov (A), ali vez med kisikom in ogljikom alkilne skupine atomov (B), kar lahko vidimo na sliki 9 [13].



Slika 9: Mesto prekinitve vezi [13]

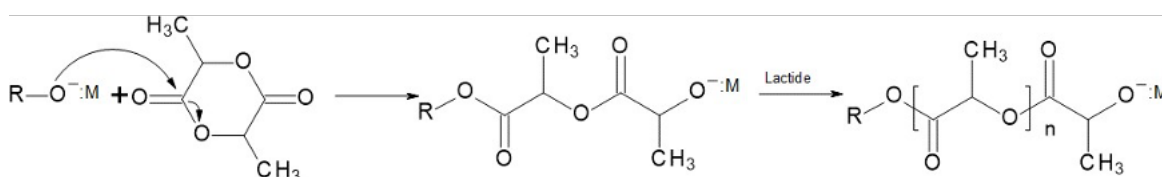
Kationski mehanizem ROP za PLA je sestavljen iz prekinitve vezi alkil–kisik laktidnega obroča. Mehanizem polimerizacije se začne s pozitivno nabitim laktidnim obročem, ki se odpre na vezi alkil–kisik z napadom S_N2 s trifluorometansulfonatnim anionom. Končna skupina triflata se nato ponovno združi z drugo molekulo laktida na način S_N2, da dobimo pozitivno nabit odprt laktid. Polimerizacija poteka, ko triflatni anion ponovno odpre nabit laktid. Postopek kationskega mehanizma lahko vidimo na sliki 10 [13].



Slika 10: Kationski mehanizem ROP [13]

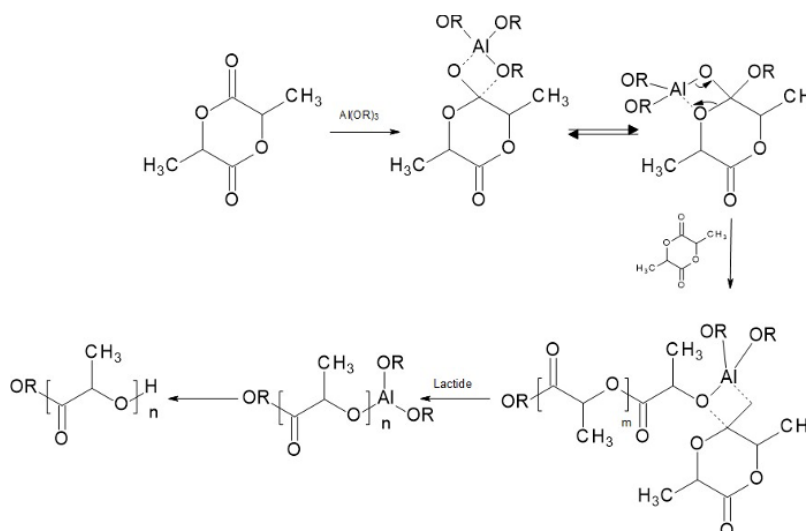
Pri tem mehanizmu se pojavi možnost racemizacije, ker med vsako stopnjo rasti polimerne verige pride do substitucije monomera v kiralnem središču. S to metodo dobimo polimer z nizko molekulsko maso. Zato se ne uporablja v industrijskem merilu [13].

V anionskem mehanizmu ROP za PLA alkoksidi alkalijskih kovin (npr. CH_3OK) delujejo kot iniciatorji procesa. V tem procesu se med mehanizmom rasti verige razcepi vez acil-kisik ob anionskem napadu iniciatorja. V sintetiziranih makromolekulah PLA ima kisikov atom alkoxidne končne skupine negativen naboj, zato konfiguracije teh delcev ni mogoče spreminjati. Sintezo PLA z alkoksidom alkalijske kovine kot iniciatorjem odlikuje dobra hitrost reakcije, malo neželenih stranskih reakcij in visoka učinkovitost. Izkazalo se je, da uporaba primarnih alkoksidov, podobnih prej omenjenemu kalijevemu metoksidu, omogoča sintezo dobro definiranih polimerov z nepomembno racemizacijo, terminacijo ali transesterifikacijo. Racemizacija je bila nižja od 5 %, v primeru uporabe z 99,9 % čistega L-laktida kot vhodne surovine. Na sliki 11 vidimo anionski mehanizem ROP [13].



Slika 11: Anionski mehanizem ROP [13]

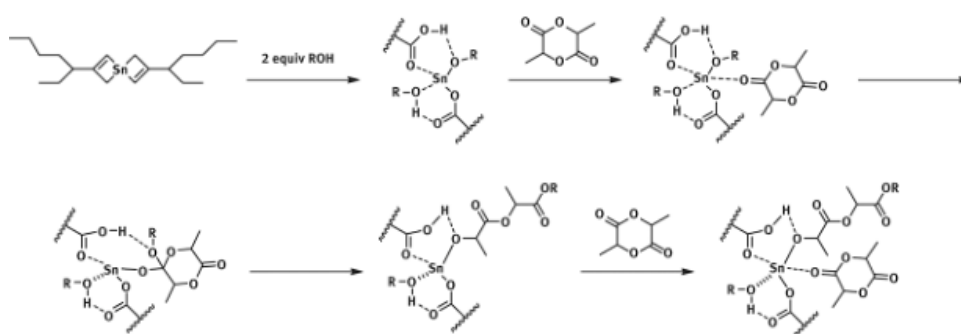
Pri koordinacijskih mehanizmih katalizator z laktidom tvori kompleks. Pri tej vrsti polimerizacije se kot katalizatorji uporabljajo alkoksidi ali karboksilati. Najbolj znani so cinkovi, aluminijevi, titanovi in kositrovi alkoksidi. V industrijskih pogojih pri sintezi PLA se kot koordinativni katalizator uporablja kositer(II) 2-etilheksanoat (znan tudi kot kositrov oktanoat). Postopek koordinacijskega mehanizma je prikazan na sliki 12 [13].



Slika 12: Koordinacijski mehanizem ROP [13]

Od vseh katalizatorjev se najpogosteje uporablja kositrov (II) 2-etilheksanoat ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) zaradi visokih reakcijskih hitrosti, topnosti v talini monomera in zmožnosti sinteze polimera z visoko molekularno maso. Poleg tega $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ sproži ROP različnih

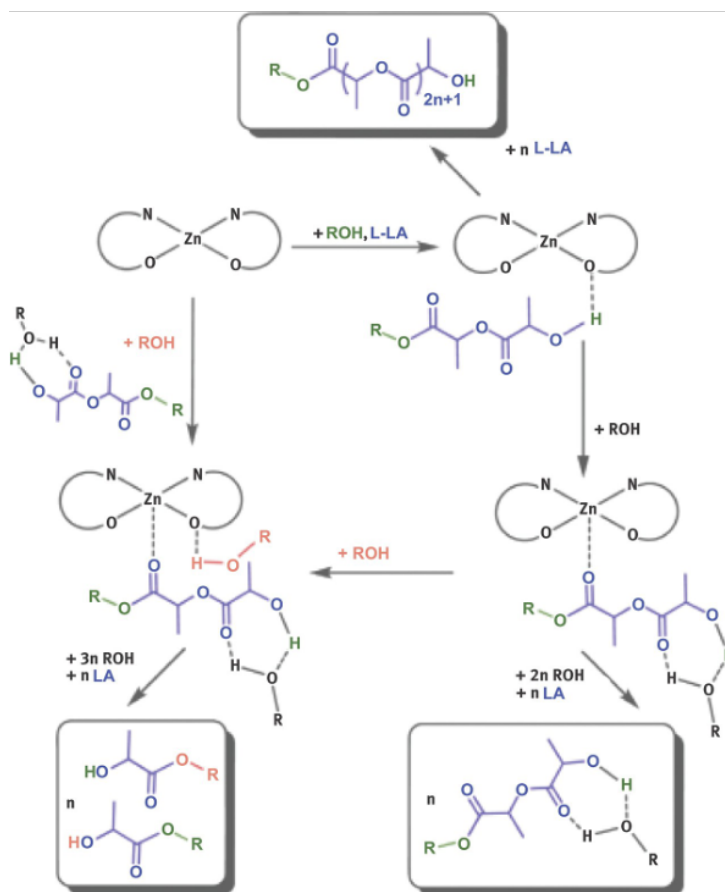
laktinov in laktidov. S to metodo dobimo PLA, ki vsebuje estrsko končno skupino. Mehanizem reakcije med laktidom in kostrovim oktanoatom vidimo na sliki 13 [14].



Slika 13: Mehanizem reakcije [14]

S to metodo so Drumright in sodelavci sintetizirali PLA z molekulsko maso do 10^6 g/mol pri 140–180 °C s koncentracijo $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ med 100–1000 ppm v 2–5 urah. Takšne polimerizacije vedno kažejo odličen nadzor nad molekulsko maso polimera. Zamenjava kositrovih katalizatorjev z drugimi, ki vsebujejo manj strupene atome od kositra, je pomemben dejavnik glede na možno uporabo sintetiziranih biopolimerov na področjih, kot je medicina. Kot katalizatorji za ROP laktida so bili uporabljeni različni kompleksi cinka, magnezija, železa ali aluminija. Poleg tega bi lahko z njimi dosegli boljši nadzor nad stereopravilnostjo rastočih verig PLA [14].

Mehanizem ROP laktida, ki ga katalizira kompleks Zn, je prikazan na sliki 14. Kot je razvidno iz slike 14, se v prvem koraku atom Zn koordinira z eno molekulo laktida, z njeno karbonilno skupino. V drugem koraku se ena molekula alkohola z vodikovo vezjo veže na donorski atom kisika. V nadaljevanju alkoksi skupina, ki nastane iz molekule alkohola, sproži ROP laktida [14].



Slika 14: Mehanizem ROP laktida [14]

3 EKSPERIMENTALNI DEL

V eksperimentalnem delu diplomske naloge smo s spreminjanjem sinteznih pogojev izvedli 4 eksperimente z namenom določiti optimalne pogoje za sintezo PLA. Uporabili smo mlečno kislino iz podjetja Acros Organics: DL-Lactid acid 90 %. Po pregledu literature smo se odločili, da bomo eksperimente izvedli po postopku koordinativne polimerizacije z odpiranjem obroča. Ker smo izhajali iz mlečne kisline je bila sinteza sestavljena iz 3 korakov. Na začetku poteče polikondenzacija mlečne kisline. Polikondenzacija je potekala pri temperaturi 160 °C v dušikovi atmosferi, spreminjali smo čas reakcije. S tem postopkom se odstrani voda in sintetizirajo oligomeri. Nato sledi depolimerizacija teh oligomerov, s čimer pridobimo laktid. Depolimerizacija je potekala pri temperaturah med 220 - 240 °C z uporabo vakuumske črpalke. Laktid smo nato očistili z etil acetatom. Zadnji korak je polimerizacija laktida z odpiranjem obroča, kjer pridobimo PLA. Reakcija je potekala 4 ure pri temperaturi 165 °C. Reakcijski pogoji vseh sintez so prikazani v tabelah 3 in 4.

Tabela 3: Pogoji sintez polikondenzacije in sinteze laktida

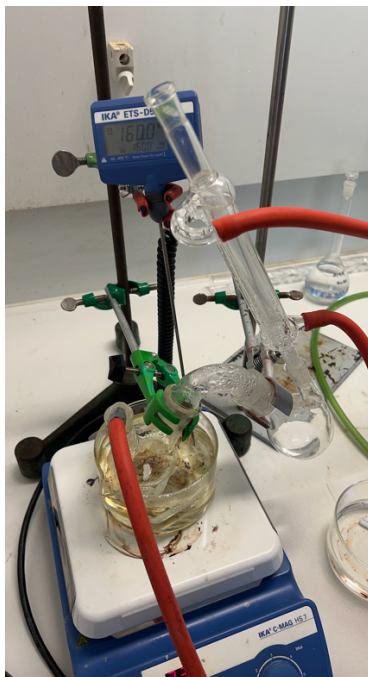
Sinteza	Čas (h)	Temperatura (°C)	Katalizator (mL)	Čas (h)	Temperatura (°C)	Katalizator (mL)
1	2	160	/	4	220	/
2	4	160	/	6	220	0,8625
3	6	170	0,8625	6	230-240	/
4	10	160	/	6	230-240	0,8625

Tabela 4: Pogoji polimerizacije laktida

Sinteza	Čas (h)	Temperatura (°C)	Katalizator (mL)	Kokatalizator
4.1	4	165	0,035	0,035
4.2	4	165	0,035	/

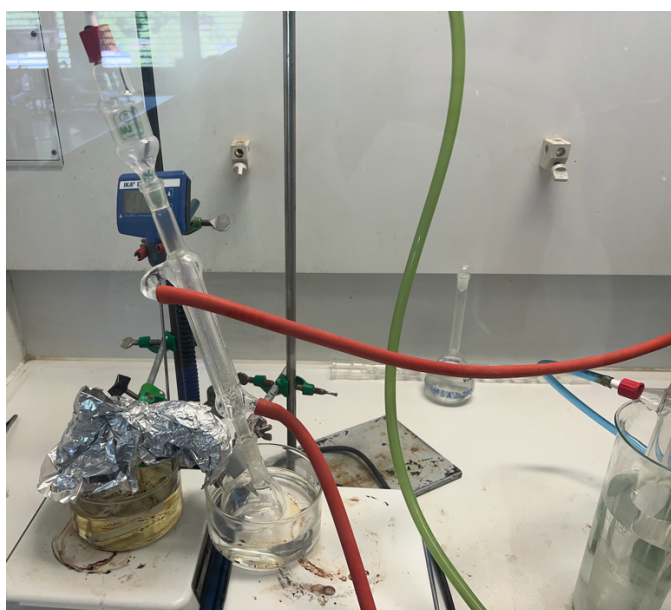
3.1 Sinteza laktida – 1. eksperiment

V bučko smo zatehtali 60 g mlečne kisline in sestavili steklovino, ki je prikazana na sliki 15. Bučko smo postavili v oljno kopel, preko mostička povezali z drugo bučko in nanjo vpeli hladilnik. Dve uri smo segrevali na temperaturi 160 °C ob prepihanju z dušikom. Po postopku polikondenzacije je v desno bučko destilirala voda, v levi so nastali oligomeri.



Slika 15: Sinteza 1 – polikondenzacija

Vodo smo odlili, odstranili dovod dušika in pripravili sestav steklovine za sintezo laktida. Hladilnik smo povezali z vakuumsko črpalko, kot je prikazano na sliki 16. Reakcija je potekala 4 ure pri temperaturi 220 °C. Po končani reakciji smo v desni bučki dobili laktid, v levi je ostal ostanek oligomera. Po končani sintezi smo ugotovili, da smo dobili zelo majhno količino laktida, ki je bil bele barve in zelo viskozen, torej ne popolnoma trd. Zaradi premajhne količine sintetiziranega laktida le tega nismo mogli uporabiti za sintezo PLA.



Slika 16: Sinteza 1 – sinteza laktida

3.2 Sinteza laktida – 2. eksperiment

Ponovno smo sestavili steklovino kot pri eksperimentu 1 in spremenili pogoje reakcije. Polikondenzacijo smo izvajali 4 ure pri temperaturi 160 °C v dušikovi atmosferi. Drugi del je potekal 6 ur pri temperaturi 220 °C pod vakuumom. Pred začetkom drugega dela smo oligomerom dodali katalizator kositrov oktanoat (0,8625 mL). Kljub spremenjenim pogojem nismo dobili želenega rezultata. Predvidevamo, da s sestavom, ki smo ga imeli nismo uspeli doseči ustreznega vakuma.

3.3 Sinteza laktida – 3. eksperiment

V reaktor smo zatehtali 60 gramov mlečne kisline in sestavili steklovino, kot je prikazano na sliki 17. Reakcija je potekala 6 ur pri temperaturi 170 °C, v dušikovi atmosferi. V reaktor je bilo postavljeno mešalo, ki je poskrbelo za ustrezno mešanje. Že na začetku smo dodali 0,8625 mL kositrovega oktanoata. Po končani reakciji smo iz bučke odlili vodo, ponovno sestavili reakcijo in priklopili vakuumsko črpalko. Drugi del reakcije je potekal 6 ur pri temperaturi 230 °C, brez mešanja, saj kalota ne omogoča mešanja z magnetnim mešalom. Pridobili smo majhno količino brezbarvnega laktida. Sestav steklovine za prvo in drugo fazo je na slikah 17 in 18.



Slika 17: Sinteza 3 – polikondenzacija



Slika 18: sinteza 3 – sinteza laktida

3.4 Sinteza laktida – 4. eksperiment

V bučko smo zatehtali 60 gramov mlečne kisline in jo postavili v peščeno kopel. Steklovino smo sestavili, kot je prikazano na sliki 19. Reakcija je potekala 6 ur pri temperaturi 140 °C in nato 4 ure pri temperaturi 160 °C ob prepihanju z dušikom. Drugi del reakcije je potekal pod vakuumom, in sicer 6 ur pri temperaturi 230 °C. Z odstranitvijo vmesnih elementov na poti od hladilnika do črpalke, smo uspeli zagotoviti ustrezen vakuum. Pred začetkom drugega dela smo dodali 0,8625 mL kositrovega oktanoata. Sestav steklovine je na slikah 19 in 20.



Slika 19: Sinteza 4 – polikondenzacija



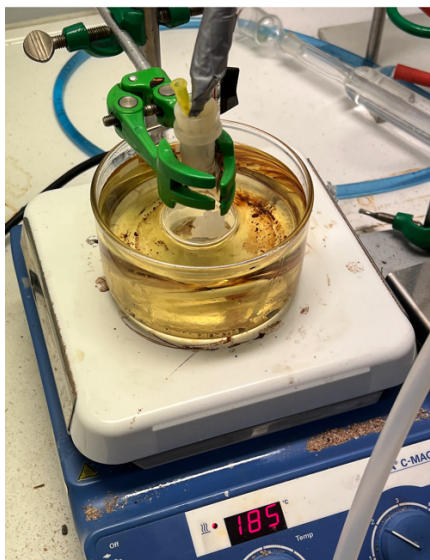
Slika 20: Sinteza 4 – sinteza laktida

Ob končani reakcije smo pridobljeni laktid očistili z etil acetatom. V bučko, v kateri smo imeli laktid smo dodali etil acetat in bučko postavili v centrifugo. Dobili smo 3,38 g očiščenega laktida. Očiščen laktid smo nato polimerizirali z namenom sinteze PLA.

3.4.1 Sinteza polimlečne kisline iz laktida – eksperiment 4.1 in 4.2

Prvo polimerizacijo (eksperiment 4.1) smo izvedli pri temperaturi 165 °C, 2 uri v dušikovi atmosferi in nato 2 uri pod vakuumom. Reakcijski mešanici smo dodali 0,035 mL kositrovega oktanoata in 0,035 mL etilen glikola.

Druga polimerizacija (eksperiment 4.2) je potekala pod enakimi pogoji kot prva, vendar smo dodali samo 0,035 mL kositrovega oktanoata. Sliko polimerizacije lahko vidimo na sliki 21.



Slika 21: Polimerizacija laktida

Na koncu smo dobili dva vzorca polimlečne kisline. En vzorec, polimeriziran samo s katalizatorjem, in en vzorec, polimeriziran s katalizatorjem in kokatalizatorjem.

3.5 Analiza

Za karakterizacijo naših vzorcev smo uporabili infrardečo spektroskopijo s Fourierjevo transformacijo (FTIR), diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) in termogravimetrično analizo (TGA).

3.5.1 FTIR

Infrardeča svetloba je del elektromagnetnega spektra med območjem vidne svetlobe in mikrovalovi. Organske molekule absorbirajo infrardečo svetlobo in jo pretvorijo v energijo molekulskih vibracij, raztezanja in upogibanja. Različne vrste vezi oz. različne funkcionalne skupine absorbirajo infrardečo svetlobo različnih valovnih dolžin. IR spekter podaja prepustnost (T , %) ali absorbanco (A , %) na ordinati kot funkcijo valovne dolžine svetlobe (λ , μm) ali valovnega števila (ν , cm^{-1}). Fotoni infrardečega sevanja z valovnimi dolžinami od 2,5 do 50 μm imajo dovolj veliko energijo, da vzbudijo nihanja atomov v molekulah. Atomi v molekulah lahko nihajo na več načinov: vzdolžno, simetrično, asimetrično, prečno. Število možnih nihanj narašča z velikostjo molekule, zato so lahko IR spektri velikih molekul zelo zapleteni in je tako skoraj nemogoče določiti, kateremu nihanju ustreza določen absorpcijski trak. V IR spektrih se največkrat uporablja namesto valovne dolžine valovno število (ν), ki je recipročna vrednost valovne dolžine, izražena v cm^{-1} . Ko zaradi molekulskega nihanja pride do spremembe v dipolnem momentu vezi, so po interakciji z elektromagnetnim valovanjem v infrardečem območju spektra svetlobe možni prehodi med različnimi energijskimi nivoji. Nihanja (vibracije) povežemo z deformacijami vezi, med katerimi so najenostavnejše raztezanje (simetrično in asimetrično) in upogibanje v ravnini (striženje, zibanje – planarna rotacija) in zunaj ravnine (zvijanje, klanjanje).

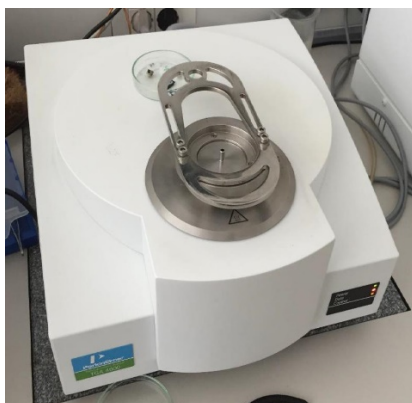
IR spekter je grafični zapis prepustnosti (transmitance) ali absorpcije IR svetlobe. Vsak absorpcijski trak ustreza deformaciji določene vezi in je značilen za posamezno vez. IR spekter rišemo v odvisnosti od valovne dolžine IR svetlobe ali valovnega števila. Največkrat za polimere uporabljamo območje valovnih števil med 4000 in 600 cm^{-1} .

Z etanolom očistimo senzor in na programu posnamemo ozadje. Nato na senzor namestimo vzorec in ga z privijemo, da zagotovimo stik vzorca s kristalom. Na zaslonu preverimo signal. Če smo zadovoljni s signalom lahko posnamemo spekter. Na FTIRu smo posneli 11 vzorcev 4 oligomere, 4 laktida, 2 vzorca PLA in čisto mlečno kislino.

3.5.2 TGA

Termogravimetrična analiza (TGA) je analizna tehnika, s katero spremljamo spremembo mase (izgubo ali prirastek) kot funkcijo temperature (med programiranim segrevanjem ali ohlajanjem vzorca) ali časa (izotermni pogoji) v izbrani atmosferi (dušik, zrak, kisik ipd.). Aparat sestavlja pečica z merilno celico, ki jo prepihujemo z izbranim plinom, in izredno natančna tehtnica. Kvantitativno določamo izgubo vlage, topila, mehčala, nezreagiranih monomerov, razgradnjo polimerov, njihovo pirolizo ali oksidacijo, določamo delež anorganskih polnil ipd. Za boljšo definicijo maksimalnih hitrosti razpada uporabimo derivativno TGA oz. DTG (prvi odvod TGA krivulj). DTG krivulje imajo vrhove z maksimalno višino v prevojnih točkah TGA krivulj.

Segrevali smo od temperature 40 °C do 550 °C. Nato smo 10 minut zadržali na temperaturi 550 °C v kisikovi atmosferi. Karakterizirali smo dva laktida in en vzorec polimlečne kisline. Naprava TGA je na sliki 22.



Slika 22: Naprava TGA

3.5.3 DSC

Z instrumentalnimi termičnimi tehnikami merimo toplotne lastnosti materialov. Merimo kako se spreminjajo lastnosti v odvisnosti od temperature/časa. Rezultat meritev je termogram vzorca iz katerega lahko določimo steklaste prehode, tališča, degradacije, fazne prehode, prisotnost nečistoč, vlago itd. Med najpomembnejšimi instrumentalnimi termičnimi tehnikami je diferenčna dinamična kalorimetrija (Differential Scanning

Calorimetry, DSC). Poznamo dve vrsti kalorimetrov: s kompenzacijo moči (power-compensated DSC) in DSC, ki meri razliko v toplotnem toku (heat flux DSC). Temperaturno območje meritev je od -100 do 600 °C.

Z DSC dobimo več vrst informacij: T_g , T_m , specifično toploto – C_p , talilno entalpijo (ΔH_m), entalpijo kristalizacije (ΔH_c), entalpijo polimerizacije ali zamreževanja (ΔH_f) ali razpada (ΔH_d). Z DSC določimo količino toplote, ki se ali porabi (endotermna sprememba) ali sprosti (eksotermna sprememba) med fizikalno ali kemijsko spremembo vzorca. DSC je kvantitativna metoda. Za karakterizacijo dveh vzorcev laktida in enega vzorca oligomera smo uporabili naslednjo metodo. Segrevali smo od temperature -10 °C do 200 °C in nato ohladili. Pri vzorcu polimlečne kisline pa smo segrevali dvakrat. Segrevali smo od temperature -70 °C do 200 °C, vzorec ohladili do temperature -70 °C in nato ponovno segreli do temperature 200 °C. Sliko naprave DSC vidimo na sliki 23.



Slika 23: Naprava DSC

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

V eksperimentalnem delu smo spremljali, kakšne količine produktov smo pridobili z namenom določiti optimalne pogoje za doseganje čim večje količine oligomerov, laktidov in polimlečne kisline. Mase nastalih produktov so prikazane v tabeli 5.

Tabela 5: Vrednosti mas produktov

Sinteza	Oligomer (g)	Laktid (g)	PLA (g)
1	48	0,54	/
2	45,6	0,76	/
3	43,8	1,12	/
4	42	3,38	1,29

Masa oligomerov se je spreminjala glede na čas polikondenzacije. Daljša, kot je bila reakcija, manjšo maso smo dobili. Kar pomeni, da smo dobili oligomere z več vezanimi monomernimi enotami, saj je zmanjšanje mase posledica nastanka vode pri polikondenzaciji. Le-ta pa se pri reakciji odstrani iz reakcijske zmesi. Ugotovili smo, da oligomerizacija pri 160 °C poteče tudi brez dodatka katalizatorja. Masa laktida je pravtako varirala v odvisnosti od reakcijskih pogojev. Ugotovili smo, da smo največ laktida sintetizirali v primeru uporabe katalizatorja in maksimalnega vakuma, ki ga lahko zagotovimo z laboratorijsko črpalko.

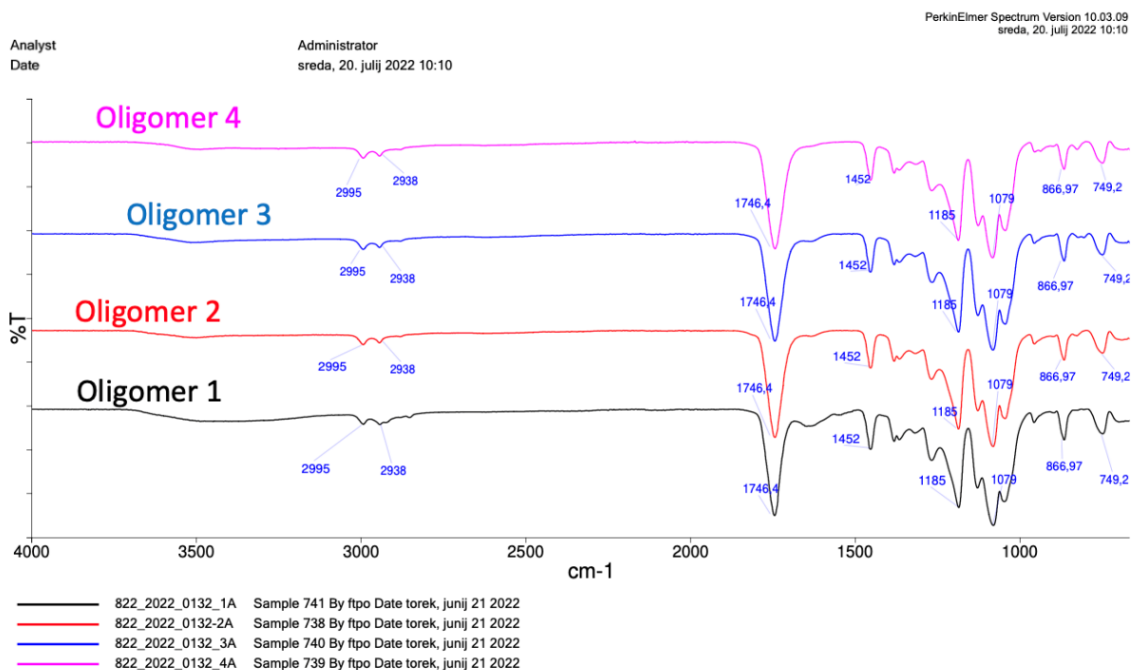
Tabela 6: Oznake in imena vzorcev

Oznaka zorca	Ime vzorca
1A	Oligomer 1
2A	Oligomer 2
3A	Oligomer 3
4A	Oligomer 4
1B	Laktid 1
2B	Laktid 2
3B	Laktid 3
4B	Laktid 4
4Ck	PLA sintetiziran v prisotnosti katalizatorja
4Ckk	PLA sintetiziran v prisotnosti katalizatorja in kokatalizatorja

V tabeli 6 so razložene oznake vzorcev, ki smo jih uporabljali pri karakterizaciji. Številke (1, 2, 3, 4) povedo število ekperimenta, črke pa povedo vrsto vzorca (A – oligomer, B – laktid in C – polimlečna kislina). Rezultati karakterizacije so prikazani v prilogi 1 (FTIR) in prilogi 2 (TGA).

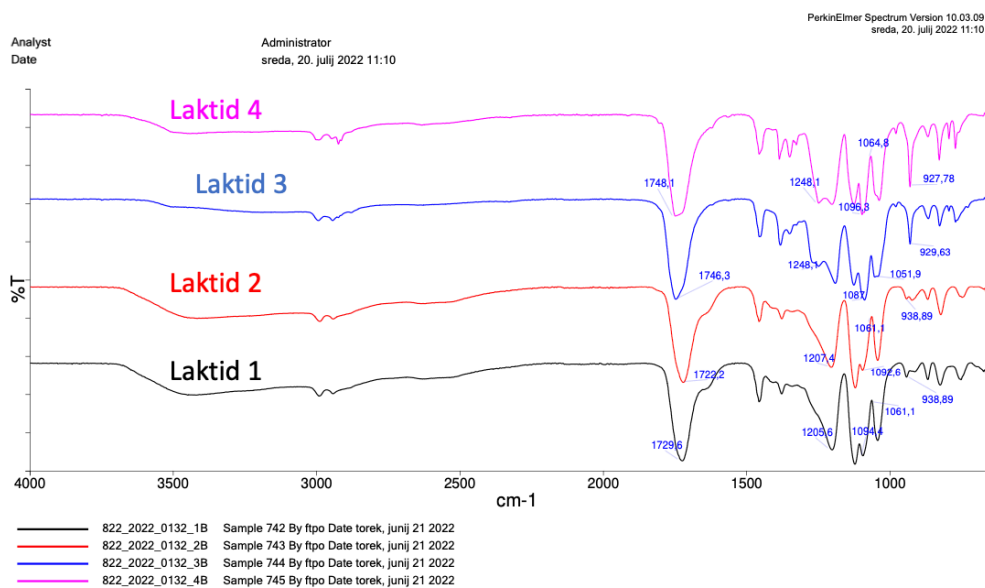
4.1 Sinteza oligomera

Sinteze oligomera smo izvedli pod različnimi pogoji. Spreminjali smo čas reakcije. Daljši čas polikondenzacije je omogočil, da se je odstranilo več vode. Na sliki 24 vidimo primerjavo FTIR spektrov vseh štirih oligomerov. FTIR spektri vseh oligomerov so si zelo podobni, in sicer so pri vseh opazni signali estrske vezi (C-O-C) pri 1210, 1185 in 1079 cm^{-1} . Pravtako je prišlo do spremembe zaradi C=O vezi. Pri monomeru je ta vez potrjena s signalom pri 1717 cm^{-1} kar lahko vidimo na sliki 27. Pri tvorbi oligomera je ta vez del alifatskega estra in je na FTIR spektru vidna pri 1746 cm^{-1} .



Slika 24: FTIR spekter oligomerov

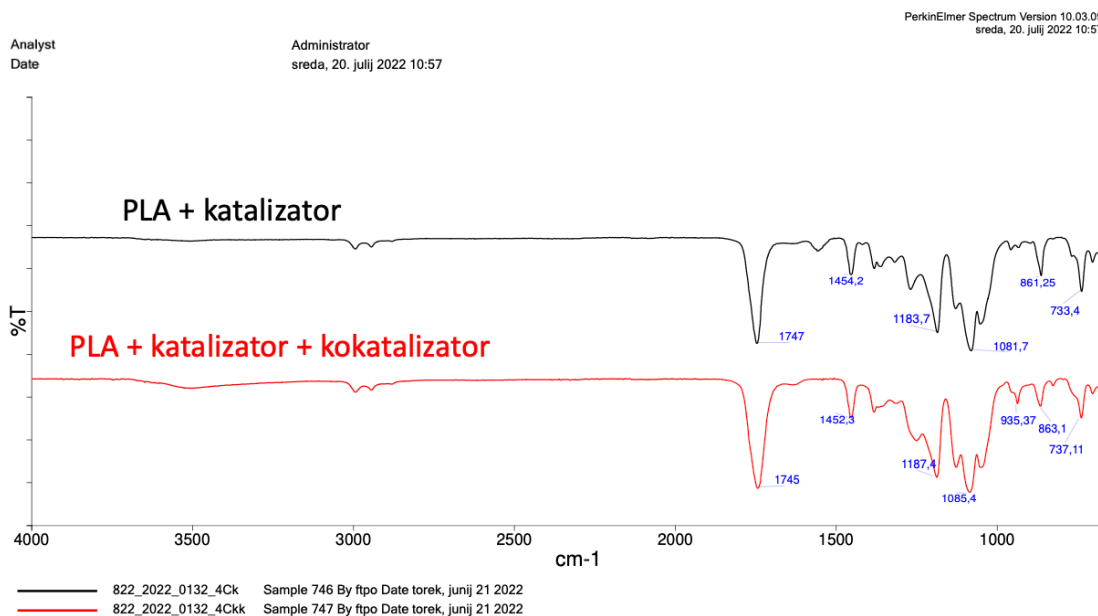
4.2 Sinteza laktida



Slika 25: FTIR spekter laktidov

Na podlagi FTIR spektrov (slika 25) lahko potrdimo, da smo uspešno sintetizirali laktid. Najboljši rezultat smo dobili pri laktidu 4, ker so vrednosti absorpcijskih signalov najbolj podobne tistim, ki smo jih zasledili v literaturi: 927 cm^{-1} (raztezanje estrske skupine -COO), 1064 cm^{-1} (deformacija obroča COO), 1096 cm^{-1} (raztezanje C-C), 1248 cm^{-1} (simetrično raztezanje COC laktonskega obroča) in 1748 cm^{-1} (raztezanje vezi C=O) [5].

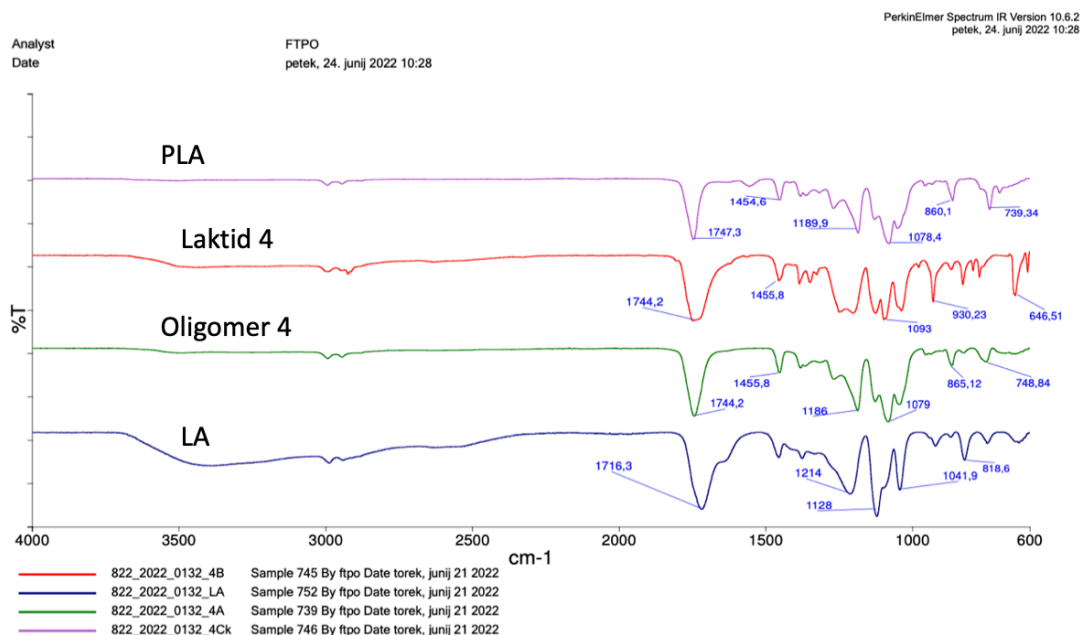
4.3 Sinteza PLA



Slika 26: FTIR spekter PLA

Na podlagi FTIR analize (slika 26) lahko potrdimo, da smo uspešno sintetizirali polimlečno kislino. Prisotnost absorpcijskih signalov pri $1745\text{--}1747\text{ cm}^{-1}$ (raztezanje vezi C=O), $1452\text{--}1454\text{ cm}^{-1}$ (asimetrična deformacija CH_3) in $1081\text{--}1085\text{ cm}^{-1}$ (raztezanje vezi C-O) dokazuje, da smo z našo sintezo pripravili PLA.

4.4 FTIR

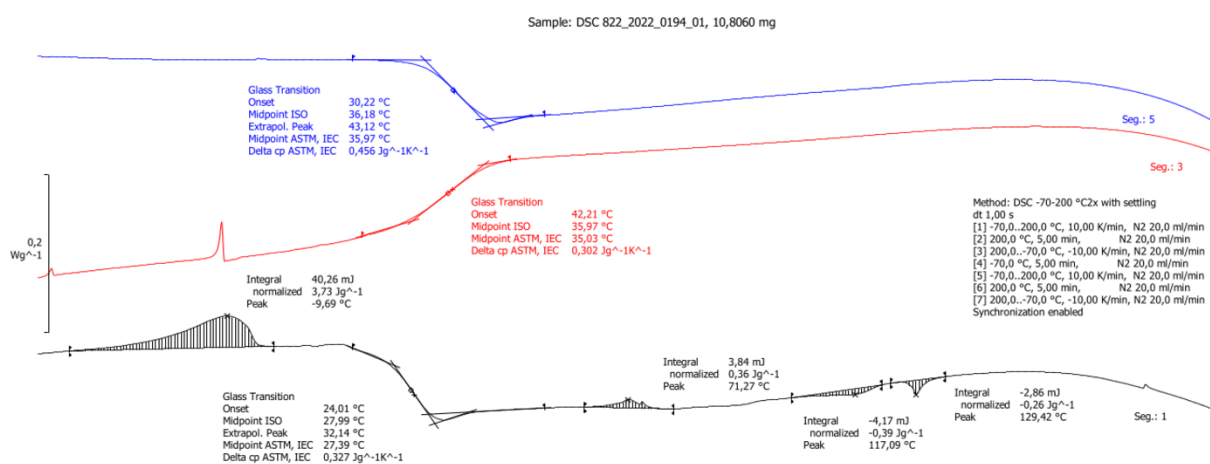


Slika 27: FTIR spektri

Na sliki 27 vidimo FTIR spektre mlečne kisline (LA), oligomera (4A), laktida (4B) in polimlečne kisline (4CK). Na sliki lahko opazimo spremembe absorpcijskih signalov zaradi raztezanja vezi C=O. Pri LA je ta vez potrjena s signalom pri 1716 cm⁻¹, pri oligomeru s signalom pri 1744 cm⁻¹ (del alifatskega estra), pri PLA pa je zaradi raztezanja C=O vezi absorpcijski signal potrjen pri 1747 cm⁻¹. Pri vzorcih laktida, oligomera in PLA vidimo absorpcijski signal pri 1455 cm⁻¹, kar dokazuje asimetrično deformacijo CH₃. Prav tako imajo ti trije vzorci signale estrske vezi pri 1186 cm⁻¹. Laktid ima signal pri 1248 cm⁻¹ (simetrično raztezanje laktonskega obroča), ki ga nimata mlečna kislina ali oligomer.

4.5 DSC analiza

Na sliki 28 je termogram sintetizirane PLA. Prikazani sta krivulji prvega in drugega segrevanja in vmesnega ohlajanja. Pri vseh krivuljah lahko opazimo steklasti prehod PLA. Pri prvem segrevanju je ta pri 24,0 °C, pri ohlajanju 42,2 °C in pri drugem segrevanju 30,2 °C.



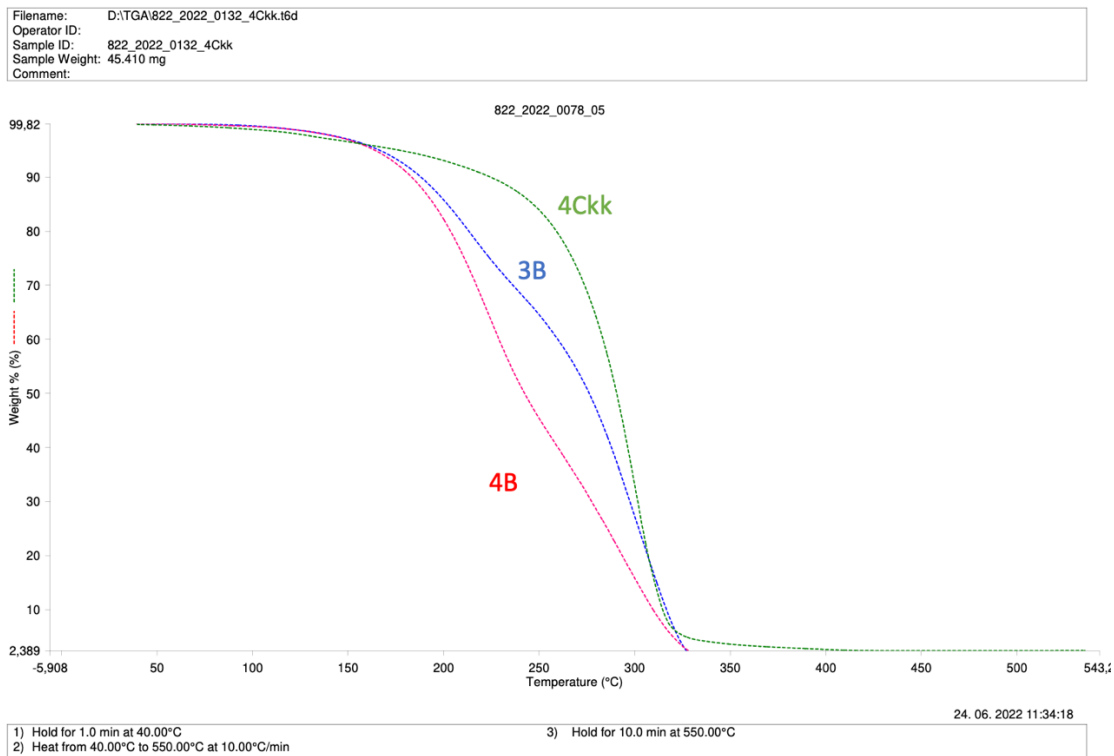
Slika 28: DSC analiza PLA

4.6 TGA analiza

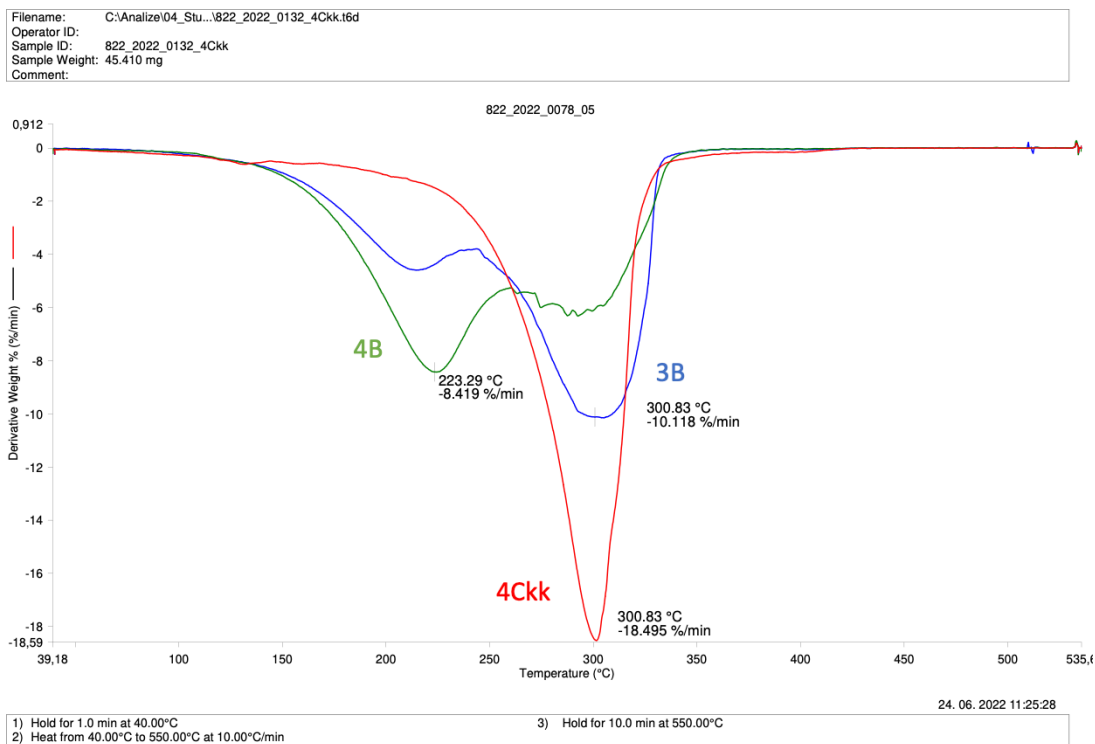
Tabela 7: TGA analiza

Oznaka vzorca	T_{d1} (°C)	ΔY_1 (%)	T_{d2} (°C)	ΔY_2 (%)
3B	218,3	35,6	300,8	63,9
4B	223,5	63,1	295,2	36,27
4Ckk	300,8	97,6	-	-

V tabeli 7 so prikazani rezultati TGA analize, ki povedo temperaturo najhitrejšega razpada in kolikšen delež polimera je do določene temperature oz. v določenem temperaturnem območju razpadel. Na podlagi rezultatov lahko vidimo, da je prišlo pri vzorcih 3B in 4B do dveh razpadov, in sicer se prvi razpad prične pri cca 220 °C drugi pa pri cca 300 °C. Vzorec 4Ckk ima le eno stopnjo razpada in sicer v območju 300 °C. Na slikah 29 in 30 vidimo grafični prikaz rezultatov TGA analize.



Slika 29: TGA analiza



Slika 30: TGA odvodi

5 SKLEP

V sklopu diplomske naloge smo izvedli več sintez polimlečne kisline pod različnimi pogoji. S tem smo želeli ugotoviti kakšen je vpliv časa, temperature, vakuma in količine katalizatorja na sintezo PLA. Izvedli smo 4 sinteze pod različnimi pogoji. Pridobljene vzorce smo na koncu karakterizirali z napravami FTIR, DSC in TGA.

Čas polikondenzacije je pomemben faktor pri sintezi polimlečne kisline. Daljši čas reakcije omogoči nastanek večje količine oligomerov s povezanimi monomernimi enotami. Z daljšanjem časa polikondenzacije se odstrani tudi večja količina vode.

Polikondenzacijo smo izvedli pri temperaturi 160 °C, sintezo laktida pa pri 220 °C (sinteza 1 in 2) in pri 230-240 °C (sinteza 3 in 4). Na podlagi rezultatov lahko določimo, da je višja temperatura pri sintezi laktida omogočila nastanek večje količine laktida.

Težave smo imeli pri postopku depolimerizacije oz. sinteze laktida, saj nam je težave povzročal vakuum. Z opremo, ki jo imamo na fakulteti na začetku nismo uspeli doseči ustrezen vakuum za sintezo laktida. Šele pri zadnji sintezi nam je uspelo doseči ustrezen vakuum, da je bila sinteza uspešna, saj smo uporabili samo vakuumsko črpalko brez vmesnika. Večji vakuum nam omogoči boljše pogoje za depolimerizacijo oligomerov mlečne kisline.

Katalizator kositrov oktanoat igra pomembno vlogo pri sintezi PLA. Oligomerizacija poteče tudi brez prisotnosti katalizatorja. Največjo količino laktida smo dobili pri sintezi kjer smo katalizator dodali pred začetkom depolimerizacije (sinteza 4). Pri sintezi 3 smo dodali katalizator na začetku pri polikondenzaciji ampak smo na koncu dobili manjšo količino laktida. Na podlagi rezultatov lahko sklepamo, da katalizator ni potreben za sintezo oligomerov iz mlečne kisline, igra pa pomembno vlogo pri sintezi laktida iz teh oligomerov. Pri polimerizaciji laktida smo uporabili katalizator kositrov oktanoat in kokatalizator etilen glikol. Večjo količino PLA smo dobili v primeru kjer smo uporabili katalizator in kokatalizator.

Majhne mase produktov nastanejo tudi zaradi ostankov na steklovini. Po vsaki sintezi (polikondenzacija, depolimerizacija, polimerizacija laktida...) ostanejo delci produktov na steklovini, ki jih ne moremo uspešno odstraniti. Posledično dobimo z vsako nadaljnjo stopnjo manjšo maso produkta.

Polimlečna kislina je eden izmed najbolj obetavnih biološko razgradljivih polimerov. Z uspešno sintezo večjih količin PLA z dobrimi lastnostmi, bi ta polimer lahko zamenjal številne polimere na osnovi nafte in igral pomembno vlogo na področjih kot je biomedicina.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] M. Jamshidian, E.A. Tehrany, M. Imran, M. Jacquot, S. Desobry, Poly-Lactic Acid: Production, applications, nanocomposites, and release studies, *Compr Rev Food Sci Food Saf.* 9 (2010) 552–571. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x>.
- [2] Pieter Van Wouwe, Michiel Dusselier, Evelien Vanleeuw, Bert Sels, Lactide Synthesis and Chirality Control for Polylactic acid Production (2016) 907-921. www.chemsuschem.org.
- [3] A. Komesu, J. Allan Rocha de Oliveira, L. Helena da Silva Martins, M. Regina Wolf Maciel, R. Maciel Filho, Lactic acid manufacture, 2017.
- [4] M.S. Singhvi, S.S. Zinjarde, D. v. Gokhale, Polylactic acid: synthesis and biomedical applications, *J Appl Microbiol.* 127 (2019) 1612–1626. <https://doi.org/10.1111/jam.14290>.
- [5] B.L.C. Cunha, J.O. Bahú, L.F. Xavier, S. Crivellin, S.D.A. de Souza, L. Lodi, A.L. Jardini, R. Maciel Filho, M.I.R.B. Schiavon, V.O. Cárdenas Concha, P. Severino, E.B. Souto, Lactide: Production Routes, Properties, and Applications, *Bioengineering.* 9 (2022). <https://doi.org/10.3390/bioengineering9040164>.
- [6] P. Kaur, Literature Review: Ring Opening Polymerization of Polylactide, 2018. www.jetir.org.
- [7] M.S. Lopes, A.L. Jardini, R.M. Filho, Synthesis and characterizations of poly (lactic acid) by ring-opening polymerization for biomedical applications, *Chem Eng Trans.* 38 (2014) 331–336. <https://doi.org/10.3303/CET1438056>.
- [8] X. Pang, X. Zhuang, Z. Tang, X. Chen, Polylactic acid (PLA): Research, development and industrialization, *Biotechnol J.* 5 (2010) 1125–1136. <https://doi.org/10.1002/biot.201000135>.
- [9] H. Tsuji, K. Nakahara, Poly(L-lactide). IX. Hydrolysis in acid media, *J Appl Polym Sci.* 86 (2002) 186–194. <https://doi.org/10.1002/app.10813>.
- [10] M.L. di Lorenzo, The crystallization and melting processes of poly(L-lactic acid), *Macromol Symp.* 234 (2006) 176–183. <https://doi.org/10.1002/masy.200650223>.
- [11] J.R. Dorgan, H. Lehermeier, M. Mang, Thermal and Rheological Properties of Commercial-Grade Poly(Lactic Acid)s, 2000.

-
- [12] M.H. Hutchinson, J.R. Dorgan, D.M. Knauss, S.B. Hait, Optical properties of polylactides, *J Polym Environ.* 14 (2006) 119–124. <https://doi.org/10.1007/s10924-006-0001-z>.
- [13] K. Stefaniak, A. Masek, Green copolymers based on poly(Lactic acid)—short review, *Materials.* 14 (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14185254>.
- [14] X. Montané, J.M. Montornes, A. Nogalska, M. Olkiewicz, M. Giamberini, R. Garcia-Valls, M. Badia-Fabregat, I. Jubany, B. Tylkowski, Synthesis and synthetic mechanism of Polylactic acid, *Physical Sciences Reviews.* 5 (2020). <https://doi.org/10.1515/psr-2019-0102>.

SEZNAM SLIK

Slika 1: Struktura mlečne kisline [3].....	2
Slika 2: Uporaba mlečne kisline [3].....	3
Slika 3: Sinteza mlečne kisline [3]	6
Slika 4: Sinteza laktida [5].....	7
Slika 5: Izomerne oblike laktida [5]	7
Slika 6: Postopki sinteze PLA [13]	14
Slika 7: Azeotropna kondenzacija [13].....	15
Slika 8: Struktura laktida [13]	15
Slika 9: Mesto prekinitve vezi [13]	16
Slika 10: Kationski mehanizem ROP [13].....	16
Slika 11: Anionski mehanizem ROP [13]	17
Slika 12: Koordinacijski mehanizem ROP [13]	17
Slika 13: Mehanizem reakcije [14]	18
Slika 14: Mehanizem ROP laktida [14]	19
Slika 15: Sinteza 1 – polikondenzacija	21
Slika 16: Sinteza 1 – sinteza laktida	21
Slika 17: Sinteza 3 – polikondenzacija	22
Slika 18: sinteza 3 – sinteza laktida	23
Slika 19: Sinteza 4 – polikondenzacija	23
Slika 20: Sinteza 4 – sinteza laktida	24
Slika 21: Polimerizacija laktida	25
Slika 22: Naprava TGA	26
Slika 23: Naprava DSC	27
Slika 24: FTIR spekter oligomerov.....	29
Slika 25: FTIR spekter laktidov	30
Slika 26: FTIR spekter PLA.....	31
Slika 27: FTIR spektri.....	32
Slika 28: DSC analiza PLA	33
Slika 29: TGA analiza	34
Slika 30: TGA odvodi	34
Slika 31: FTIR spekter, oligomer 1.....	43
Slika 32: FTIR spekter, oligomer 2.....	44
Slika 33: FTIR spekter, oligomer 3.....	45
Slika 34: FTIR spekter, oligomer 4.....	46
Slika 35: FTIR spekter, laktid 1	47
Slika 36: FTIR spekter, laktid 2.....	48
Slika 37: FTIR spekter, laktid 3	49
Slika 38: FTIR spekter, laktid 4	50
Slika 39: FTIR spekter, mlečna kislina.....	51
Slika 40: FTIR spekter, PLA 1.....	52
Slika 41: FTIR spekter, PLA 2.....	53
Slika 42: TGA, laktid 3	54

Slika 43: TGA, laktid 4.....	55
Slika 44: TGA, PLA 2	56

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Termodinamične lastnosti LA [3]	3
Tabela 2: Stopnja degradacije polimerov [8]	10
Tabela 3: Pogoji sintez polikondenzacije in sinteze laktida	20
Tabela 4: Pogoji polimerizacije laktida.....	20
Tabela 5: Vrednosti mas produktov	28
Tabela 6: Oznake in imena vzorcev	28
Tabela 7: TGA analiza	33

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

ρ - gostota

m - masa

T_m - temperatura tališča

T_g - temperatura steklastega prehoda

T_d - temperatura degradacije

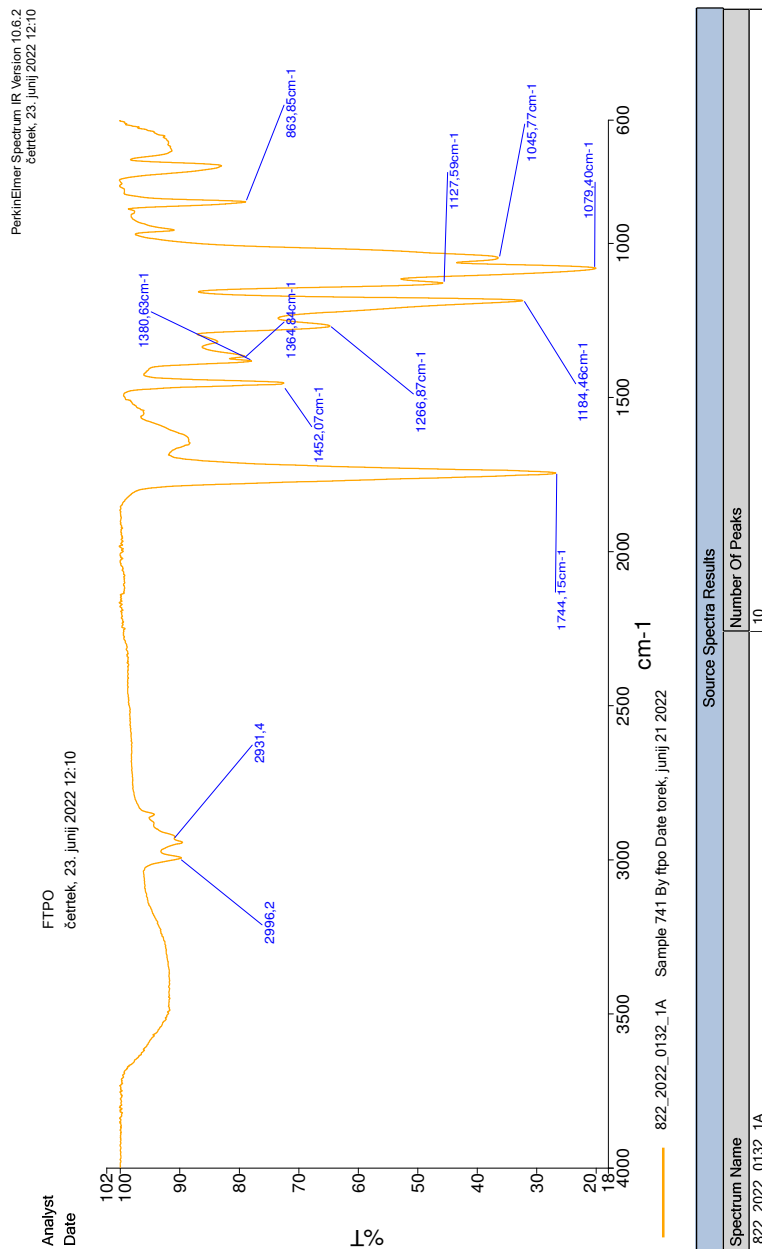
ΔY - sprememba mase polimera v določenem temperaturnem intervalu

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

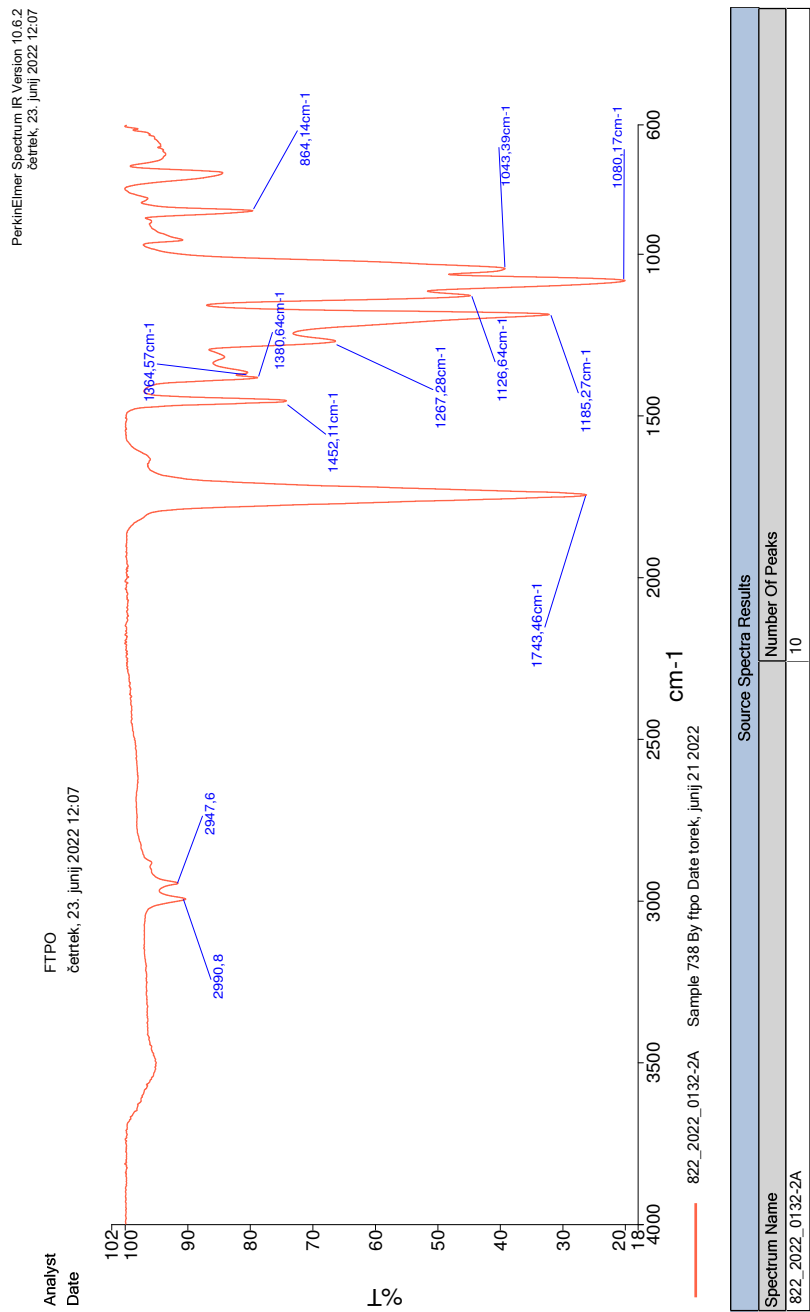
ISO - International Standard Organisation
FTPO - Fakulteta za tehnologijo polimerov
PLA - polimlečna kislina
ROP - polimerizacija z odpiranjem obroča
FTIR - infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo
DSC - diferenčna dinamična kalorimetrija
TGA - termogravimetrična analiza
LA - mlečna kislina
ZDA - Združene države amerike
CH₃CHO - acetaldehid
C₃H₆O₃ - mlečna kislina
H₂SO₄ - žveplova kislina
HCN - vodikov cianid
CH₃CHOHCOOH - mlečna kislina
CH₃OH - metanol
(NH₄)₂SO₄ - amonijeva sol
CH₃CHOHCOOH₃ - metil laktat
CO₂ - ogljikov dioksid
PGA - poliglikolid
PLGA - poli (mlečno-co-glikolna) kislina
PCL - polikaprolaktom
PCLA - polikaprolaktom-co-laktid
PTMC - politrimetilenkarbonat
Sn(Oct)₂ - kositrov oktanoat

PRILOGE

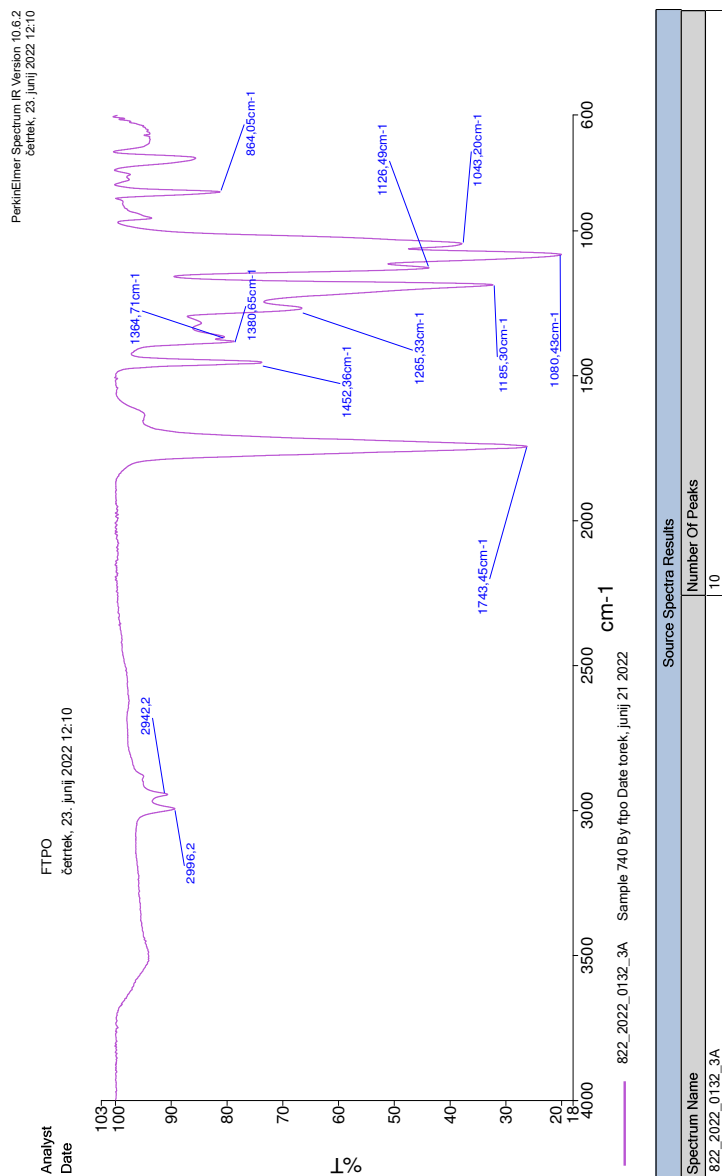
Priloga 1: FTIR spektri



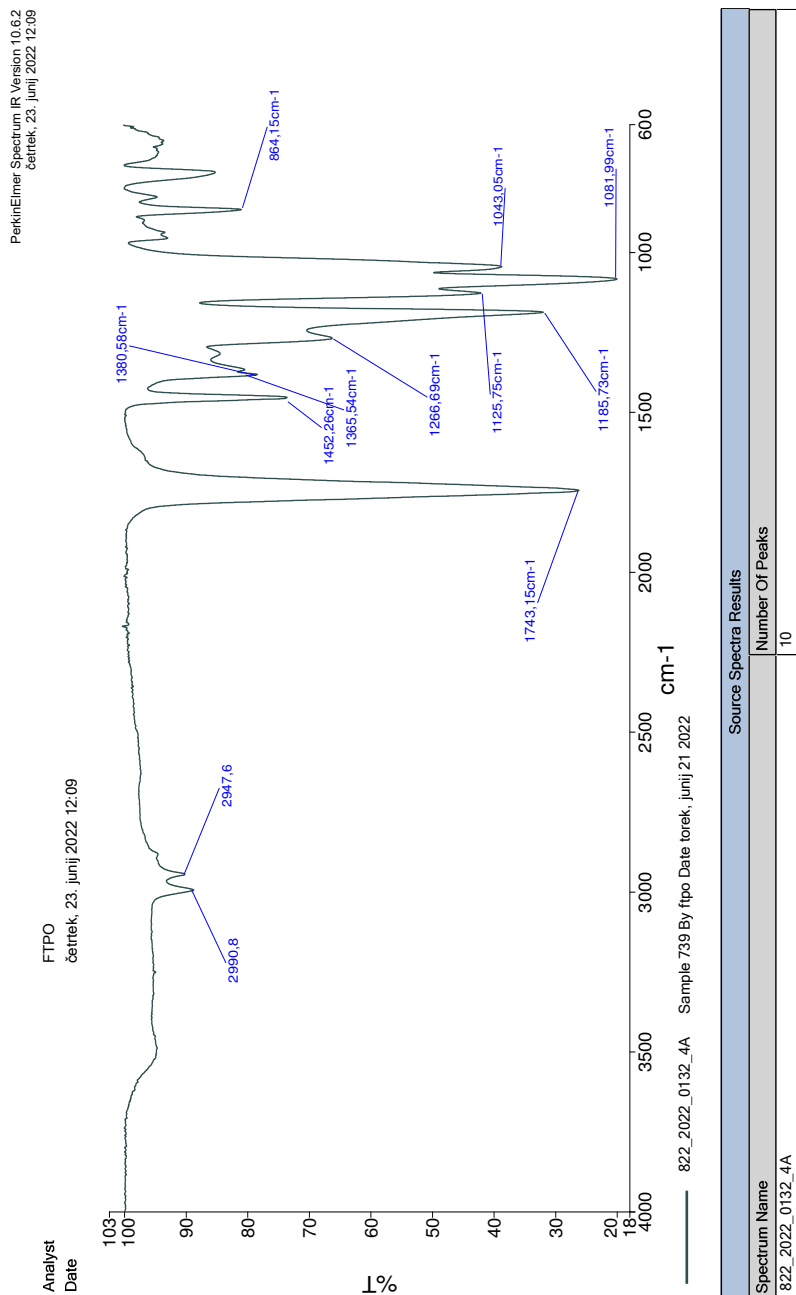
Slika 31: FTIR spekter, oligomer 1



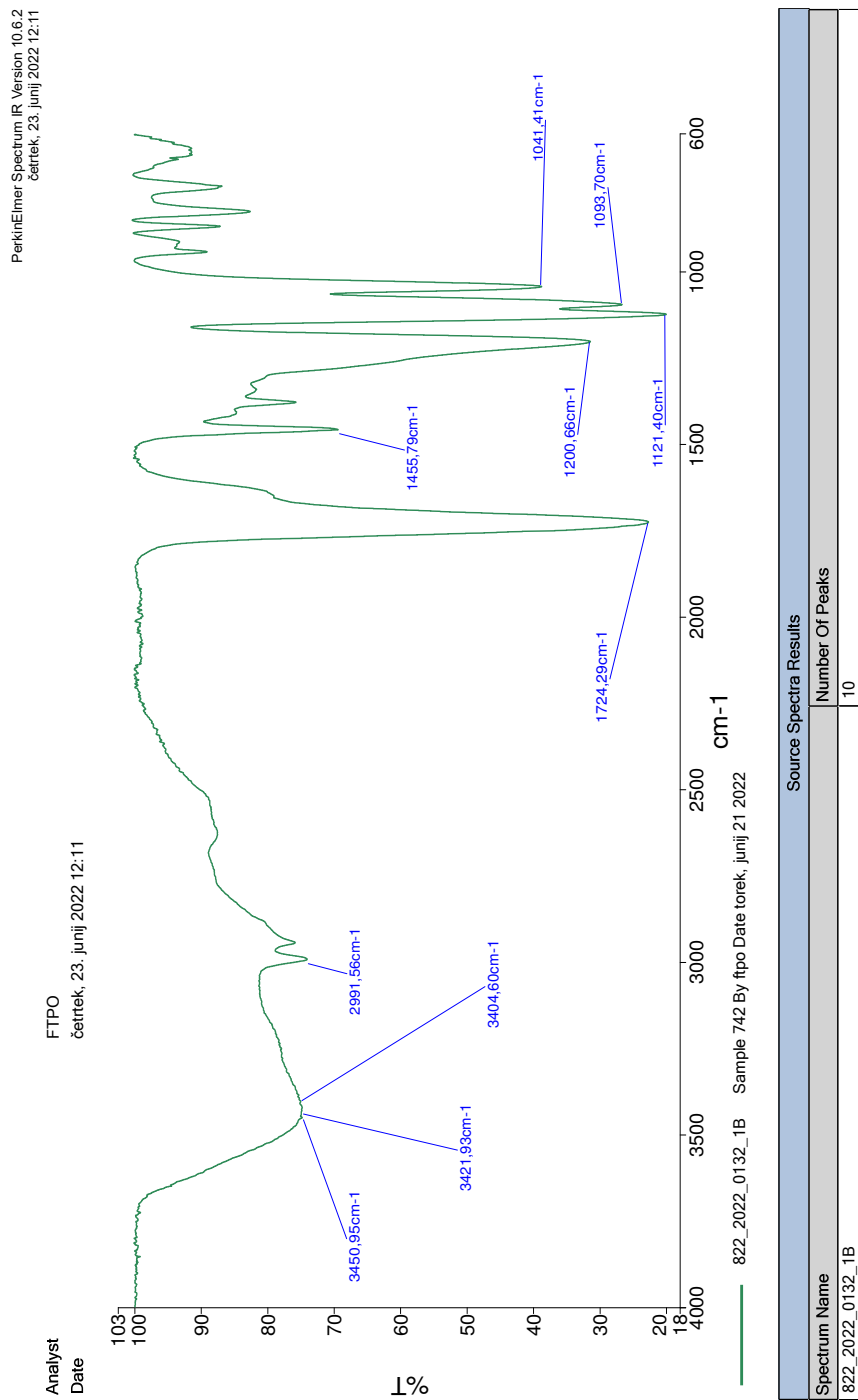
Slika 32: FTIR spekter, oligomer 2



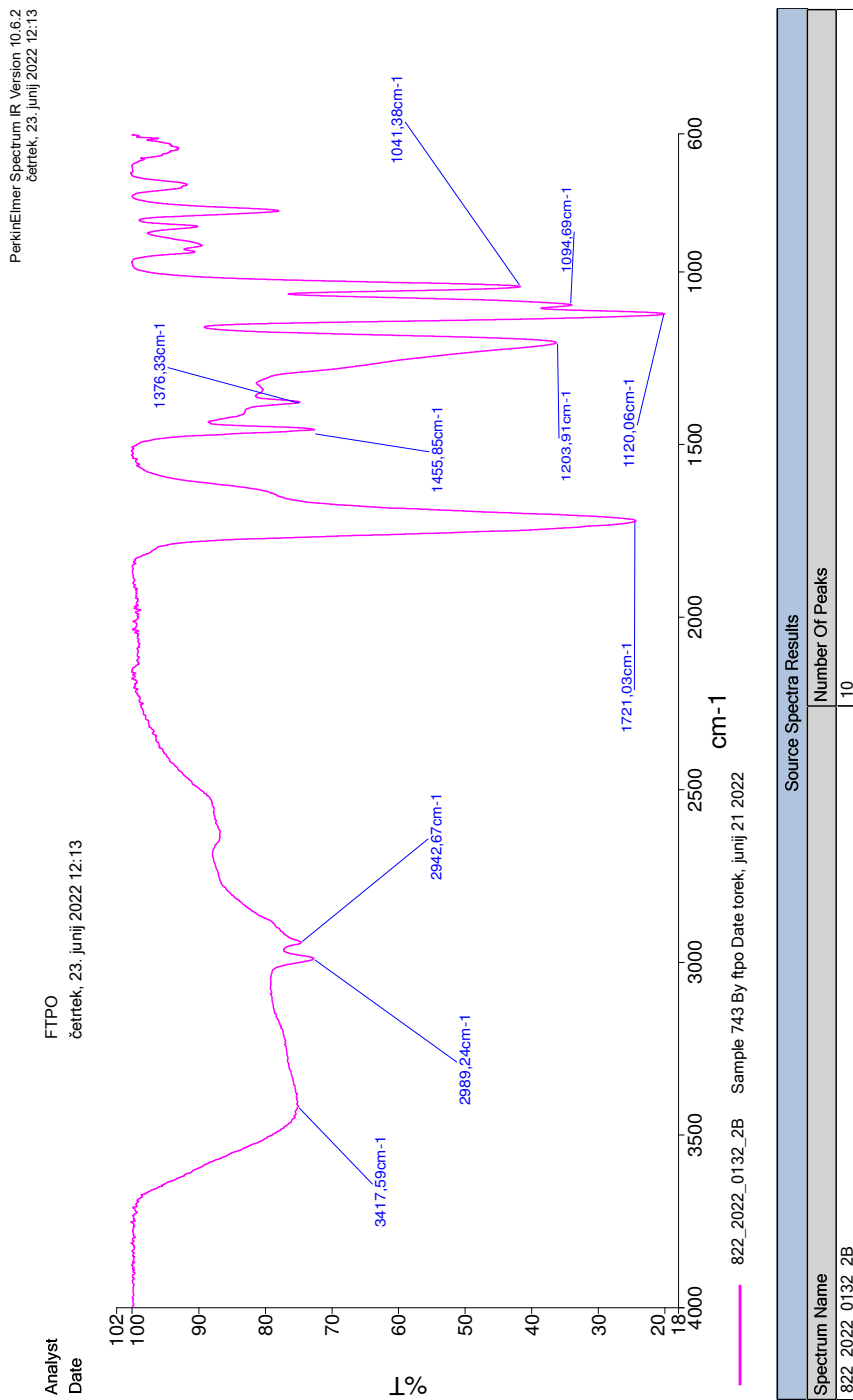
Slika 33: FTIR spekter, oligomer 3



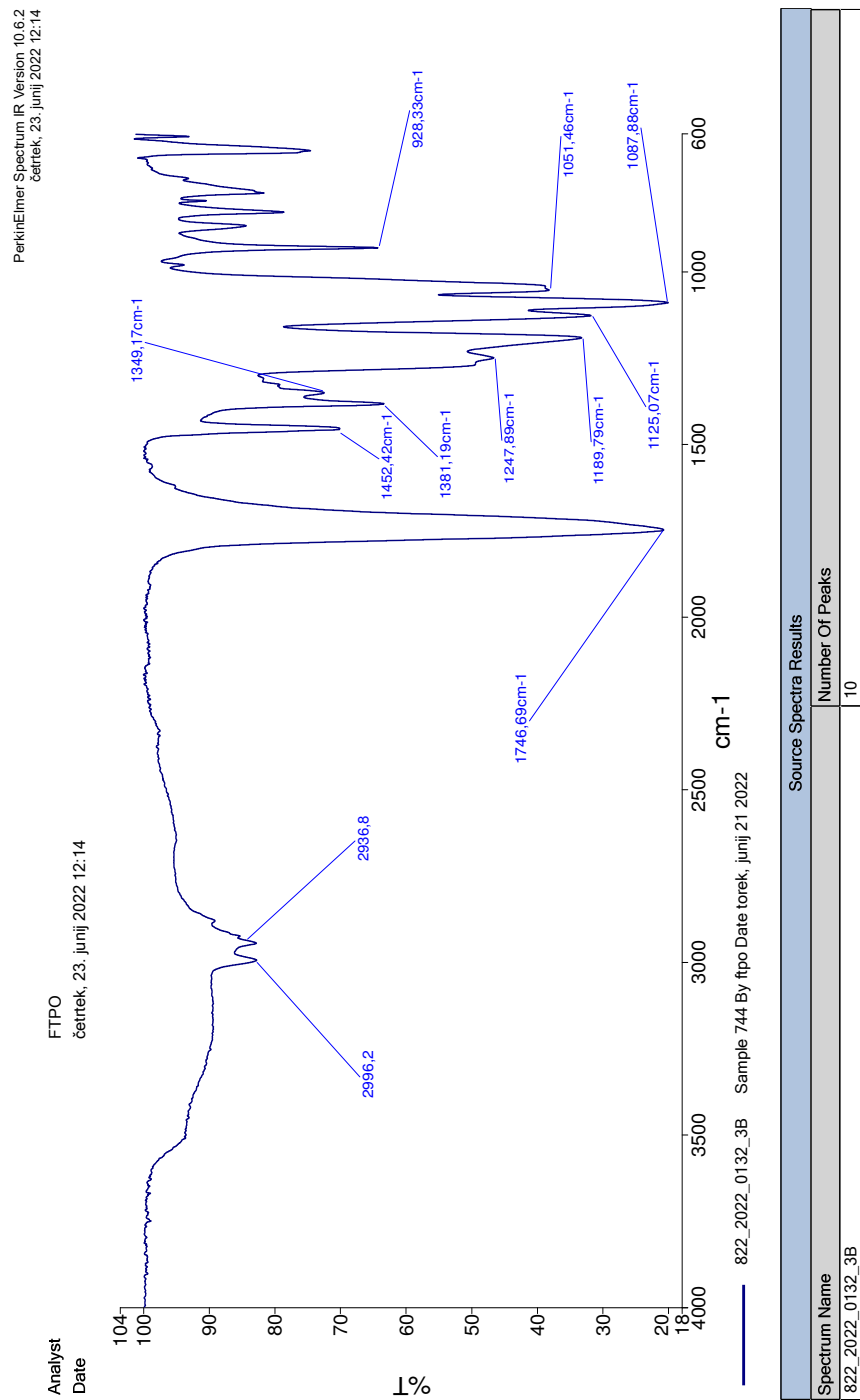
Slika 34: FTIR spekter, oligomer 4



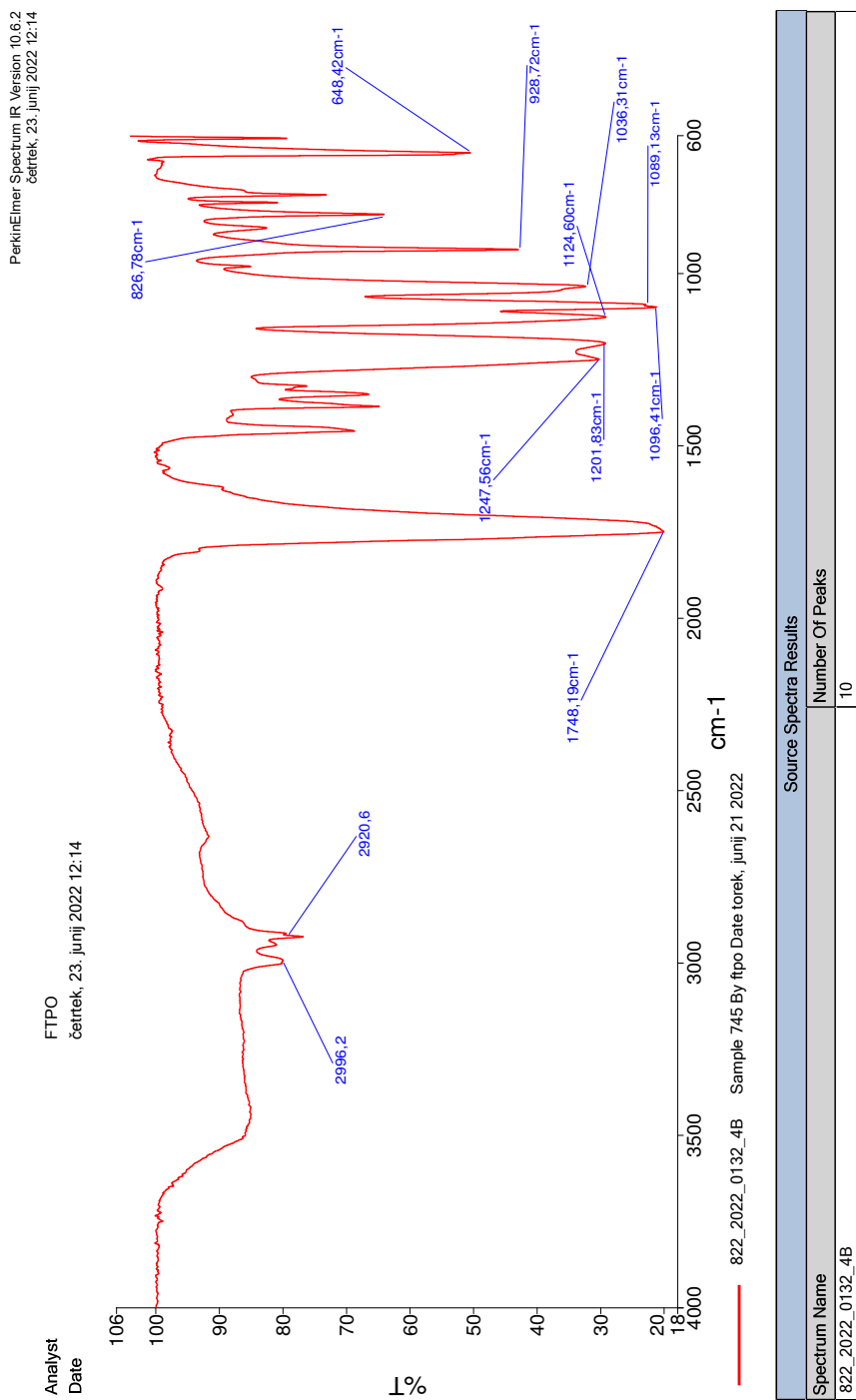
Slika 35: FTIR spekter, laktid 1



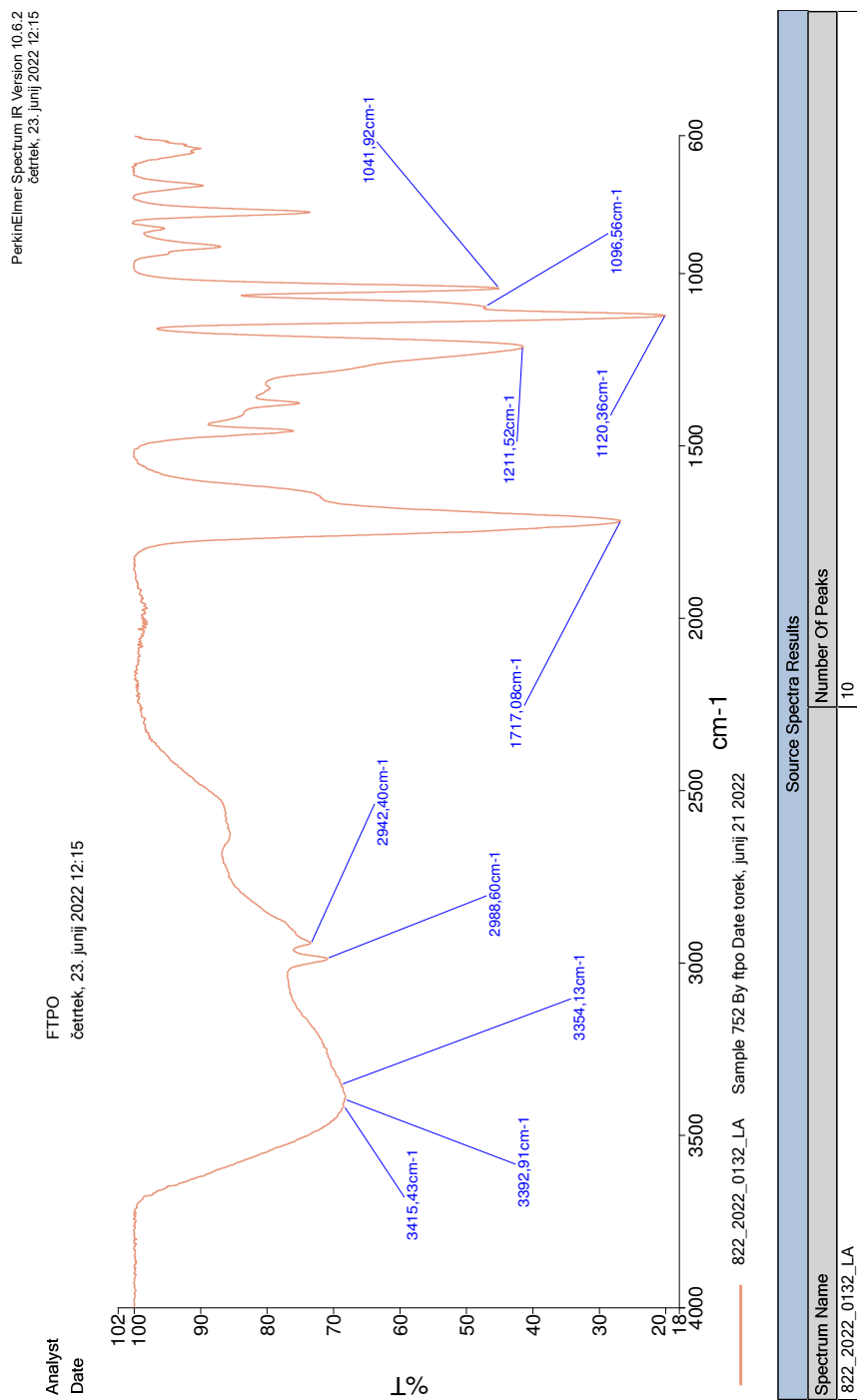
Slika 36: FTIR spekter, laktid 2



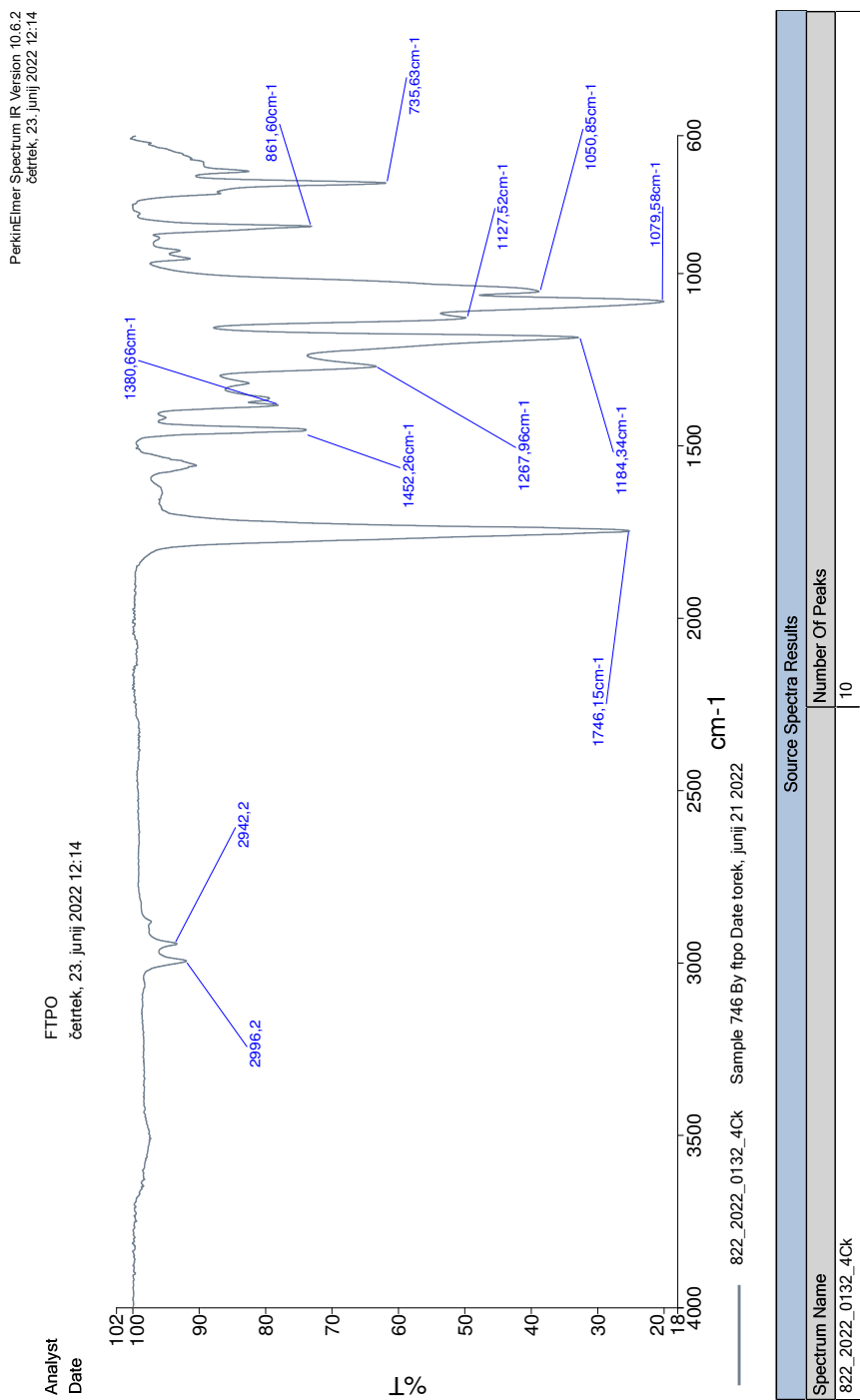
Slika 37: FTIR spekter, laktid 3



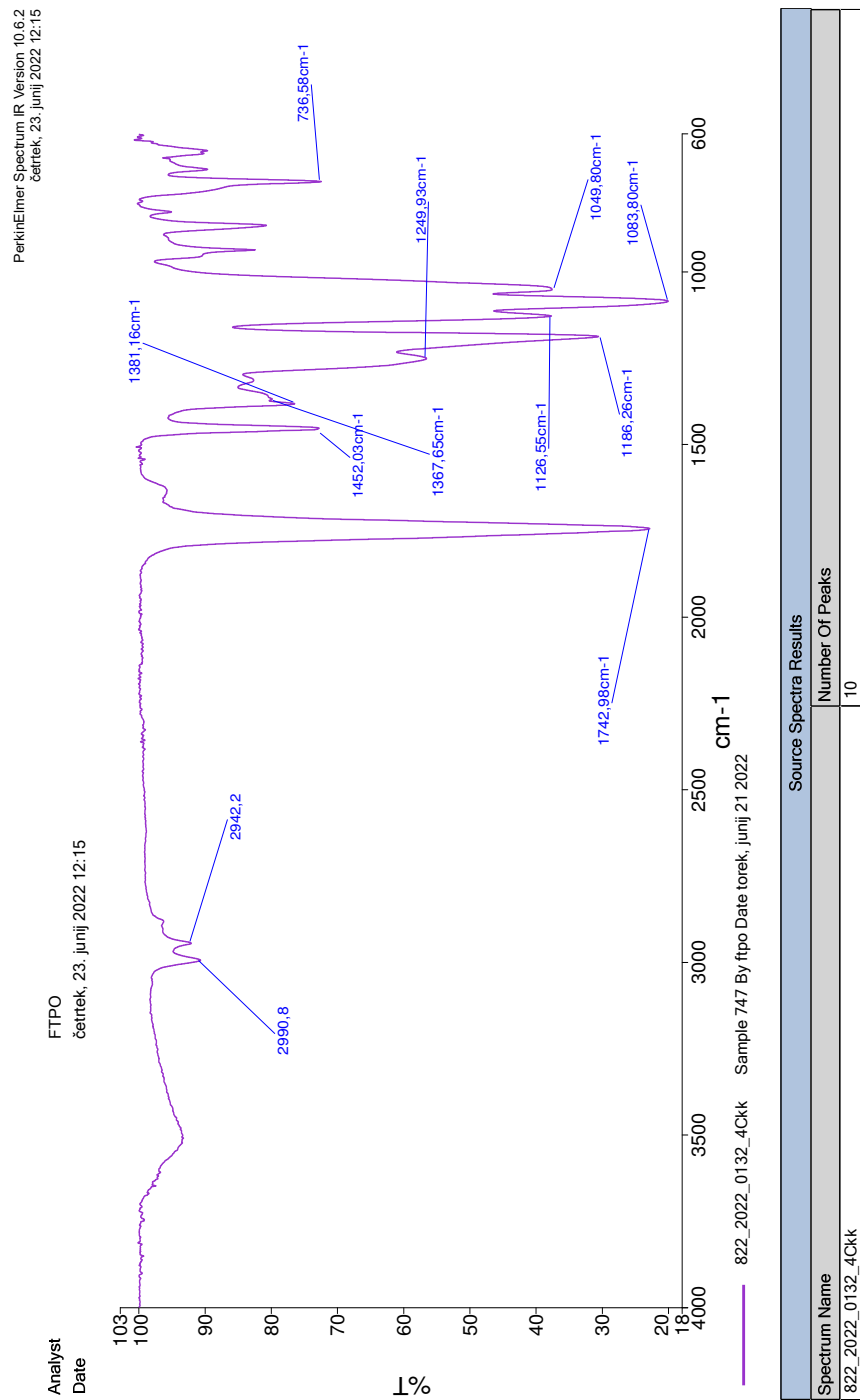
Slika 38: FTIR spekter, laktid 4



Slika 39: FTIR spekter, mlečna kislina

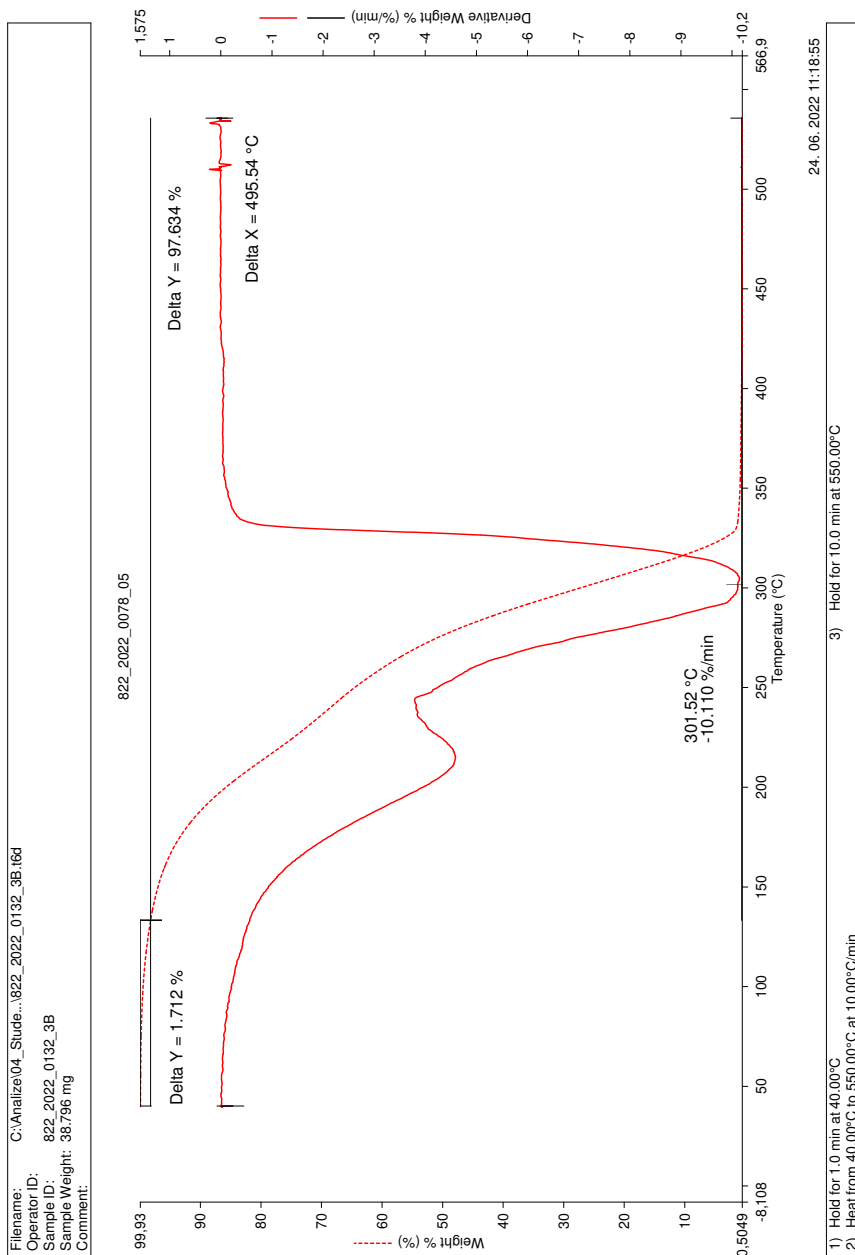


Slika 40: FTIR spekter, PLA 1

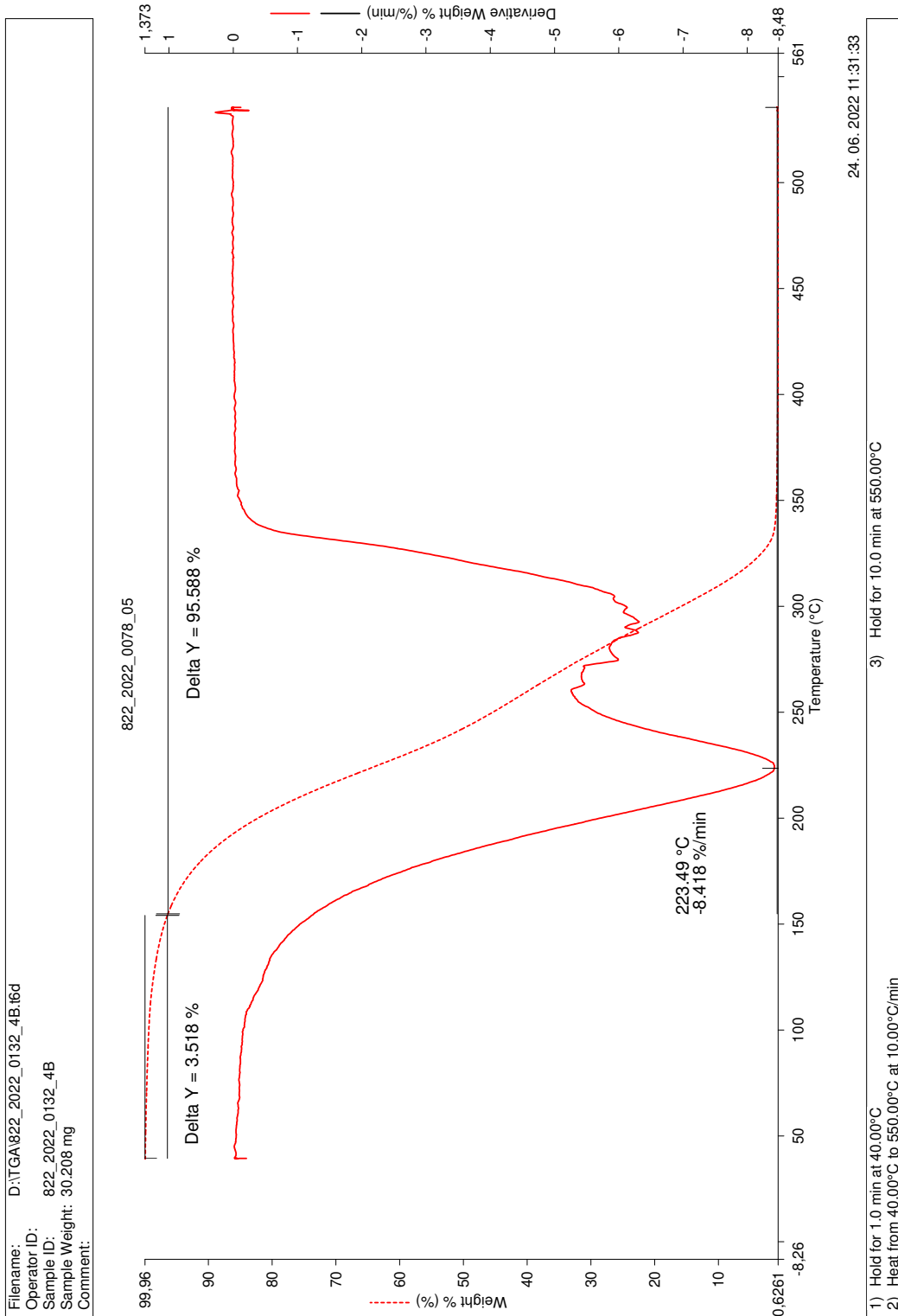


Slika 41: FTIR spekter, PLA 2

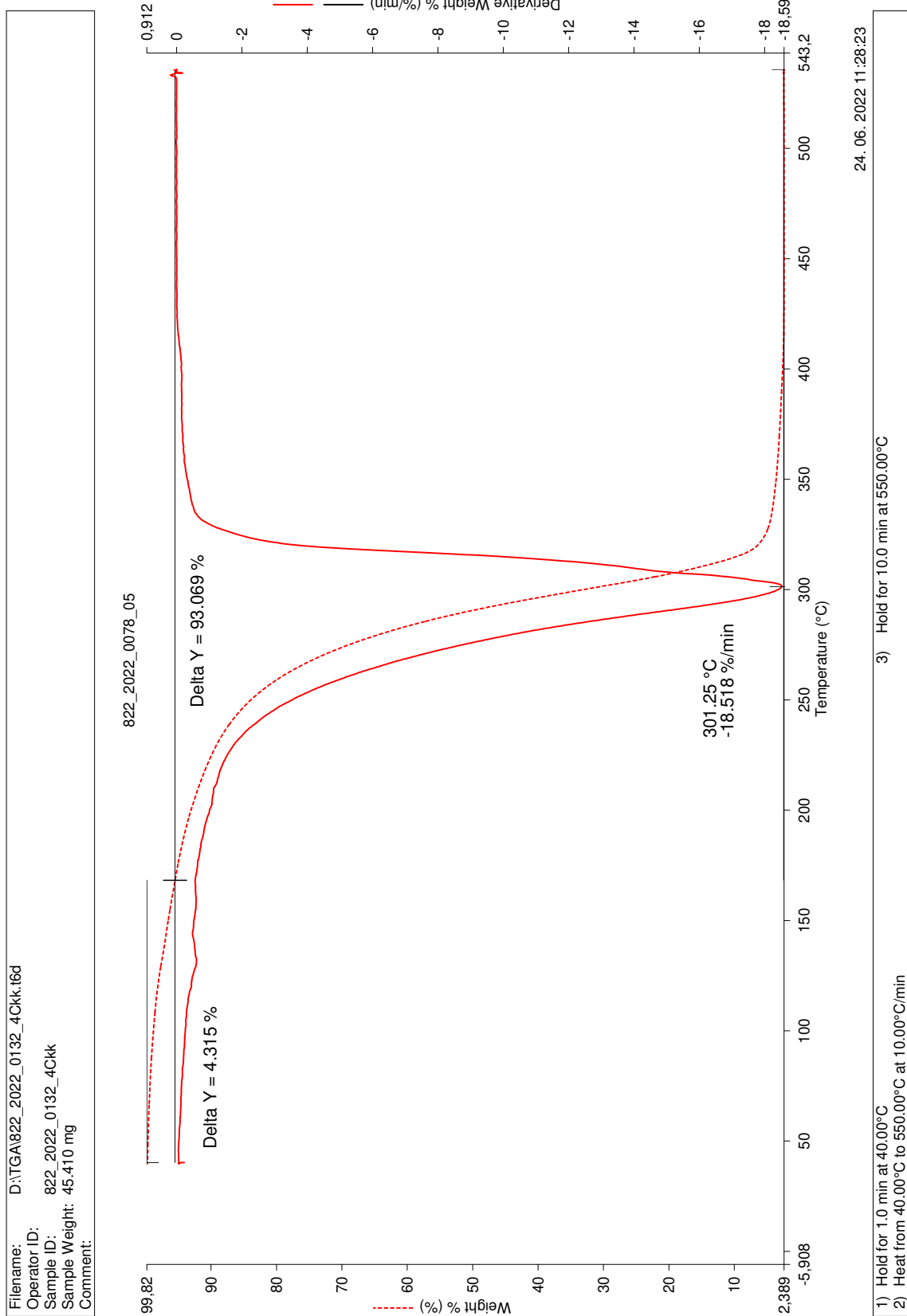
Priloga 2 : TGA analiza



Slika 42: TGA, laktid 3



Slika 43: TGA, laktid 4



Slika 44: TGA, PLA 2