

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Maruša DOLINŠEK

**ŠTUDIJ VPLIVA REAKCIJSKIH POGOJEV NA
DEPOLIMERIZACIJO POLIMLEČNE KISLINE**

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, september 2023

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

ŠTUDIJ VPLIVA REAKCIJSKIH POGOJEV NA DEPOLIMERIZACIJO POLIMLEČNE KISLINE

Diplomsko delo

Študentka: Maruša DOLINŠEK
Študijski program: Tehnologija polimerov
Mentor: izr. prof. dr. Irena PULKO
Somentor: doc. dr. Klementina ČREŠNAR PUŠNIK

Slovenj Gradec, september 2023

IZJAVA

Podpisana Maruša Dolinšek 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: _____

ZAHVALA

Rada bi se najlepše zahvalila svoji mentorici izr. prof. dr. Ireni Pulko za vso strokovno svetovanje, strokovno pomoč, dane vzpodbude in nasvete pri izdelavi diplomskega dela.

Prav tako se zahvaljujem somentorici doc. dr. Klementini Črešnar Pušnik za vodenje, pomoč in nasvete pri opravljanju ekperimentalnega dela in karakterizacije. Zahvala gre tudi asist. Lari Gošak za pomoč pri urejanju grafov iz karakterizacije in prof. Tereziji Jamnik za lektoriranje diplomskega dela.

Posebna zahvala gre mami Simoni, za vso finančno pomoč, vzpodbude in podporo tako med študijem kot med pisanjem diplomskega dela. Najlepše se zahvaljujem tudi ostalim bližnjim, ki so mi stali ob strani.

POVZETEK

Študij vpliva reakcijskih pogojev na depolimerizacijo polimlečne kisline

Polimlečna kislina (PLA) je bioosnovan, biorazgradljiv in biokompatibilen termoplastični alifatski poliester. Je vsestranski biopolimer, ki se zaradi svojih dobrih lastnosti uporablja za vrste različnih aplikacij, največ za embalažno industrijo in medicino. PLA vse več nadomešča polimere na osnovi fosilnih goriv, ki so zaradi obsežne uporabe in neustreznega ločevanja in recikliranja odgovorni za veliko količino neustrezno obdelanih odpadkov. Recikliramo jo lahko mehansko, vendar se ji ob tem slabšajo lastnosti. Vedno več raziskav je tudi na kemijski reciklaži PLA, kjer iz polimera dobimo monomer in ga lahko nato znova uporabimo za sintezo polimera. Eden izmed postopkov je depolimerizacija pri povišani temperaturi v inertni atmosferi, z ali brez prisotnosti katalizatorja, kjer iz polimlečne kisline pridobimo laktid. Po pregledu literature smo se postopka lotili z dodatkom katalizatorja kositrovega oktoata ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$). Sestavili smo reaktorski sistem, kjer smo bučko s PLA in katalizatorjem povezali z bučko, kjer je kristaliziral laktid. Sinteze laktida so potekale pri temperaturi $260\text{ }^\circ\text{C}$ in podtlaku 6 mbar. V diplomski nalogi smo spremljali vpliv količine dodanega katalizatorja na količino dobljenega laktida. Pridobljene produkte laktida smo okarakterizirali z infrardečo spektroskopijo s Fourierjevo transformacijo in oslavljenim popolnim odbojem (ATR-FTIR), diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) in termogravimetrično analizo (TGA). Glede na dobljene rezultate lahko zaključimo, da smo uspešno sintetizirali laktid, ob tem pa reakcija poteče hitreje pri večji količini dodanega katalizatorja.

Ključne besede:

Biopolimer, polimlečna kislina (PLA), kemijska reciklaža, depolimerizacija, laktid.

SUMMARY

Study of the effect of reaction conditions on the depolymerization polylactic acid

Polylactic acid (PLA) is a bio-based, biodegradable and biocompatible thermoplastic aliphatic polyester. It is a versatile biopolymer that, due to its good properties, is used for a variety of different applications, mostly in the packaging industry and medicine. PLA is increasingly replacing fossil fuel-based polymers, but the large-scale use results in a lot of waste. It can be recycled mechanically, but the properties of the material will deteriorate. Therefore, more and more research is being done on the chemical recycling of PLA, where the monomer is obtained from the polymer and can then be re-synthesized into a polymer. One of the procedures is depolymerization using the principle of pyrolysis, where lactide is obtained from polylactic acid. After reviewing the literature, we started the process with the addition of the tin octoate catalyst ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$). We assembled a reactor system where the flasks with the material and the catalyst were connected with an elbow to the flask where the lactide will be collected, and we also installed a cooler and a pump. Lactide syntheses took place at a temperature of 260 °C and a pressure of 6 mbar. We changed the amount of catalyst, but it did not make sense to change the temperature and pressure, because at other values lactide would not be formed or the material would degrade. The obtained lactide products were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy with attenuated total reflection (ATR-FTIR), differential dynamic calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). Based on the obtained results, we can conclude, that we have successfully synthesized lactide monomer products, and at the same time, the reaction proceeds faster with a larger amount of added catalyst.

Keywords:

Biopolymer, polylactid acid (PLA), recycling, depolymerization, lactide.

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
1.1	Opis področja dela	1
1.2	Cilji, hipoteze in omejitve	1
1.3	Raziskovalne metode	2
2	TEORETIČNI DEL	3
2.1	Biopolimeri	3
2.2	Polimlečna kislina	4
2.2.1	Pridobivanje PLA	5
2.2.2	Uporaba PLA	6
2.3	Recikliranje	6
2.3.1	Mehanska reciklaža PLA	6
2.3.2	Kemijska reciklaža PLA	7
2.4	Laktid	8
2.5	Kositrov oktoat	9
3	EKSPERIMENTALNI DEL	11
3.1	Materiali	11
3.2	Priprava vzorcev	11
3.3	Priprava reaktorskega sistema	12
3.4	Sinteza	13
3.5	Analizne metode vrednotenja produkta	16
3.5.1	Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo in oslabljenim popolnim odbojem	16
3.5.2	Diferenčna dinamična kalorimetrija	17
3.5.3	Termogravimetrična analiza	18
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	20
4.1	Dobljeni produkti	20
4.2	Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo in oslabljenim popolnim odbojem	20
4.3	Diferenčna dinamična kalorimetrija	24
4.4	Termogravimetrična analiza	26
5	SKLEP	28
	SEZNAM SLIK	32
	SEZNAM TABEL	33
	SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	34
	SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	35
	PRILOGE	36
	Priloga 1: ATR-FTIR	36
	Priloga 2: DSC	39

1 UVOD

1.1 Opis področja dela

Polimeri so že vrsto let zaradi svojih lastnosti, kot so nizka gostota, odpornost na korozijo, svobodnost oblike in cenovna dostopnost, med najbolj uporabljenimi materiali na svetu. V zadnjih desetletjih se je povpraševanje po plastiki zelo povečalo, uporaba le te pa je za sedanjo družbo neizogibna. Nepravilno odlaganje plastičnih odpadkov je povzročilo resno onesnaževanje okolja, odvržena nerazgradljiva plastika pa v oceanu za seboj pušča sledi mikroplastike. Kljub organiziranju izobraževalnih kampanj o ozaveščenosti družbe na temo zmanjšanja uporabe, ponovne uporabe in recikliranja po vsem svetu, se le ta še vedno ne odziva dovolj resno.

Prenehanje uporabe nekaterih vrst plastike je zaradi vrst aplikacij nemogoče. Želje po zaščiti okolja so vedno večje, zahteve okoljskih predpisov pa vedno bolj stroge. Zato se dandanes vse bolj nagibamo k raziskovanju biorazgradljivih polimernih materialov, ki bi lahko postali alternativa nerazgradljivim polimerom na osnovi fosilnih goriv. Trenutno je na trgu že ogromno biorazgradljivih polimerov, najbolj uporabljena med njimi je polimlečna kislina (PLA). Sintetizirana je iz obnovljivih virov in je kot taka pritegnila veliko pozornosti, da bi povečala ekološko prijaznost. Poleg tega je nestrupena, zato predstavlja ugoden material za široko uporabo v veliki vrsti aplikacij. Za predelovanje PLA se lahko uporabi veliko različnih tehnologij kot so brizganje, ekstrudiranje, termoformiranje in trenutno popularen 3D tisk.

Vendar pa pojma biosnovano ter biorazgradljivo še ne pomenita, da se problem s plastiko po svetu lahko zlahka reši. Tudi ta plastika potrebuje kar nekaj časa, da se popolnoma razgradi. Najpomembnejšo vlogo igrata ravno pravilno odlaganje odpadkov in nato recikliranje. Proučenih je bilo že veliko tehnik recikliranja, ki pa so se na koncu izkazale tako za uspešne kot tudi manj uspešne, saj pri raznih tehnikah reciklaže v zrak spuščamo pline, ki prav tako škodujejo okolju. V grobem ločimo dve vrsti recikliranja, mehansko in kemijsko. Eno najuspešnejših tehnik recikliranja predstavlja kemijska reciklaža z depolimerizacijo plastike, kjer predelano plastiko povrnemo v surovo stanje in lahko nato polimer znova sintetiziramo. Je pa depolimerizacija veliko bolj kompleksna od mehanskih tehnik reciklaže kot je natančno razvrščanje in nato mletje plastike. Zaradi vseh zgoraj omenjenih razlogov je vedno več raziskav usmerjenih v proučevanje reciklaže z depolimerizacijo in izboljšave recikliranja plastičnih odpadkov po svetu, kar predstavlja ciljno tematiko študije diplomskega dela.

1.2 Cilji, hipoteze in omejitve

Glavni cilj diplomskega dela je ugotoviti, kakšni reakcijski pogoji so najprimernejši za reciklažo PLA z depolimerizacijo.

Sprotni cilji dela so bili:

- izvesti eksperimente z različnimi reakcijskimi pogoji s PLA in ustreznim katalizatorjem,
- dobiti željen produkt laktida,
- ovrednotiti dobljen produkt.

Predpostavili smo, da bomo s sintezo depolimerizacije iz PLA uspešno pridobili produkt laktida.

Predpostavili smo, da bodo najugodnejši reakcijski pogoji pri depolimerizaciji PLA pri temperaturi 200 °C, podtlaku 6 mbar in z dodanim 1 mol. % katalizatorja, saj višje kot so te vrednosti, hitreje lahko poteče reakcija.

Pri delu smo pričakovali težave pri pridobivanju produkta laktida (monomer), saj je omenjen proces odvisen od prvotnega termoplasta, ki ga bomo uporabili za depolimerizacijo.

V nadaljevanju raziskave smo pričakovali, da bo prišlo do težav pri uravnavanju ustreznega vakuuma, ki bo omogočal destilacijo laktida. Pravtako pričakujemo težave pri kondenzaciji laktida na hladnem delu poti, kar bomo poskusili reševati z dodatnim segrevanjem.

1.3 Raziskovalne metode

Tekom priprave diplomskega dela smo:

- zbirali, pregledali in študirali literaturo s področja depolimerizacije polimlečne kisline,
- pripravili reaktor za depolimerizacijo polimlečne kisline,
- uporabili ustrezni katalizator $\text{Sn}(\text{Oct})_2$,
- izvedli karakterizacijo dobljenega produkta s termogravimetrično analizo (TGA), diferencialno dinamično kalorimetrijo (DSC) in infrardečo spektroskopijo s Fourierjevo transformacijo in oslabljenim popolnim odbojem (ATR-FTIR) ter ovrednotili dobljene rezultate.

Reaktorski sistem za kemično recikliranje smo sestavili v laboratoriju za sintezo polimernih materialov na Fakulteti za tehnologijo polimerov. Postavili smo ga v digestorij in med delom uporabljali ustrezno zaščitno opremo. Uporabili smo plastične izdelke iz polimlečne kisline, kupljene v dostopnih trgovinah in katalizator $\text{Sn}(\text{OAc})_2$. Vrednotenje končnega produkta smo opravili na opremi v lasti Fakultete za tehnologijo polimerov v laboratoriju za karakterizacijo polimernih materialov.

2 TEORETIČNI DEL

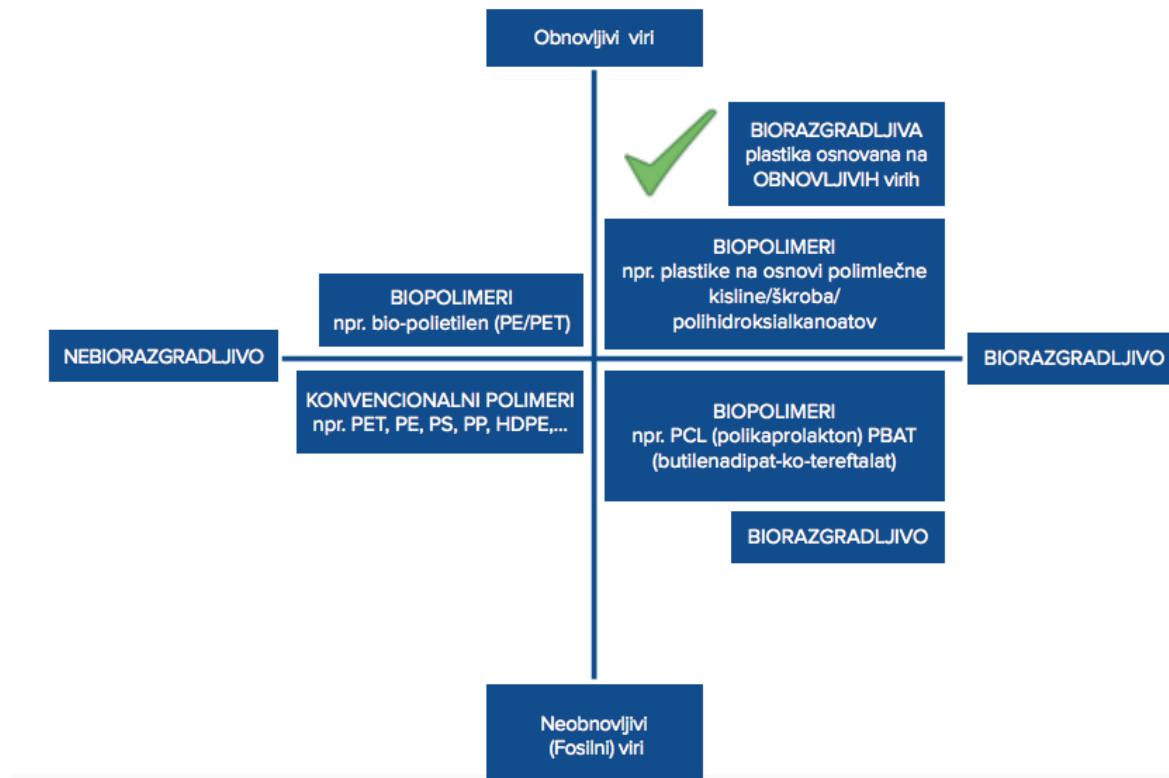
2.1 Biopolimeri

Polimeri so velike molekule oz. makromolekule, sestavljene iz ponavljajočih enot monomerov. Enostavneje polimere definiramo kot snovi z visoko molekulsko maso. Biopolimere pa je zelo težko definirati, saj med njih spadajo tako bioosnovani kot biorazgradljivi polimeri. Bioosnovani polimeri so sintetizirani iz naravnih virov ali so biorazgradljivi ali oboje. Biorazgradljivi polimeri pa se glede na pogoje popolnoma razgradijo. Najpomembnejši vpliv pri razgradnji polimerov je kemična in fizikalna mikrostruktura polimera, uporabljenega za izdelavo polimera [1].

Biopolimere delimo v tri večje skupine:

- razgradljivi biopolimeri na osnovi fosilnih goriv,
- razgradljivi biopolimeri na osnovi naravnih virov in
- nerazgradljivi biopolimeri iz obnovljivih virov.

Glede na zgornjo delitev so torej biopolimeri bioosnovani in/ali biorazgradljivi. Za vsak bioosnovan polimer še ne pomeni, da je tudi biorazgradljiv ter tudi biopolimeri na osnovi fosilnih goriv so lahko biorazgradljivi [2]. Delitev biopolimerov je prikazana na sliki 1.

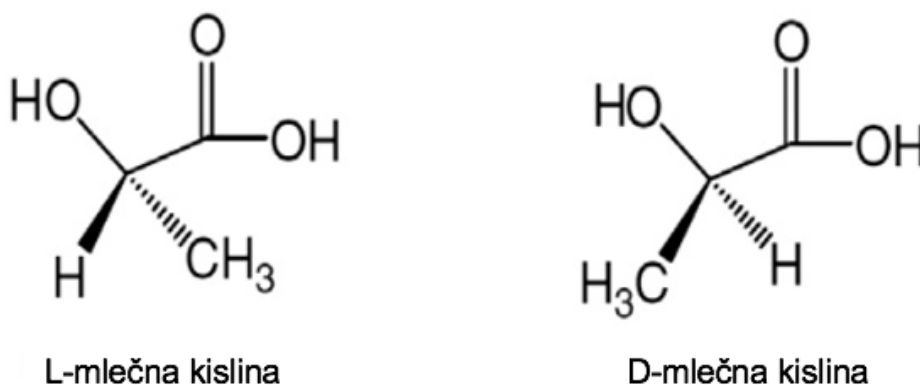


Slika 1: Delitev biopolimerov [2]

2.2 Polimlečna kislina

Polimlečna kislina (PLA) je termoplastični alifatski poliester s kemijsko formulo $(C_3H_4O_2)_n$. Je bioosnovana, biorazgradljiva in biokompatibilna, zaradi česar jo uvrščamo med najbolj uporabljen bioosnovan polimer. Molekulska masa ponavljajoče enote je 72 g/mol, molekulska masa celotnega polimera pa je med običajno med 180 000 in 530 000 g/mol [3].

Osnovna sestavina PLA je mlečna kislina, ki je šibka karboksilna kislina, zaradi hidroksilne skupine na prvem ogljikovem atomu ob karboksilni skupini jo uvrščamo med alfa-hidroksikarboksilne kisline. Mlečna kislina vsebuje dva enantiomera, ki ju imenujemo L-mlečna kislina in D-mlečna kislina in sta prikazana na spodnji sliki 2 [4].

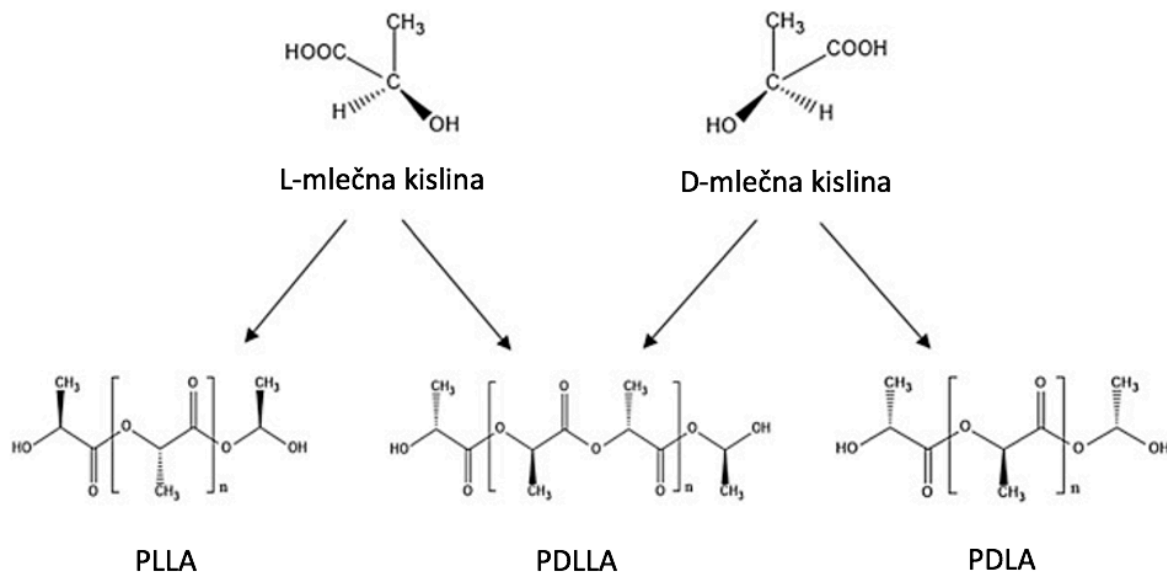


Slika 2: Strukturni formuli L-mlečne kisline in D-mlečne kisline [4]

PLA je torej enantiomerni polimer, kar pomeni, da se lahko v odvisnosti od konfiguracije L- in D- monomerov pojavi v oblikah kot so poli(L-)mlečna kislina (PLLA), poli(D-)mlečna kislina (PDLA) in poli(D, L-)mlečna kislina (PDLLA). Strukturna formula PLLA in PDLA je enaka, razlikujeta se pa v mehanskih, termičnih in fizikalnih lastnostih. [5]. Mehanske lastnosti omenjenih enantiomernih oblik PLA so predstavljene v tabeli 1, strukturne formule le teh so prikazane na sliki 3.

Tabela 1: Mehanske lastnosti enantiomernih oblik PLA

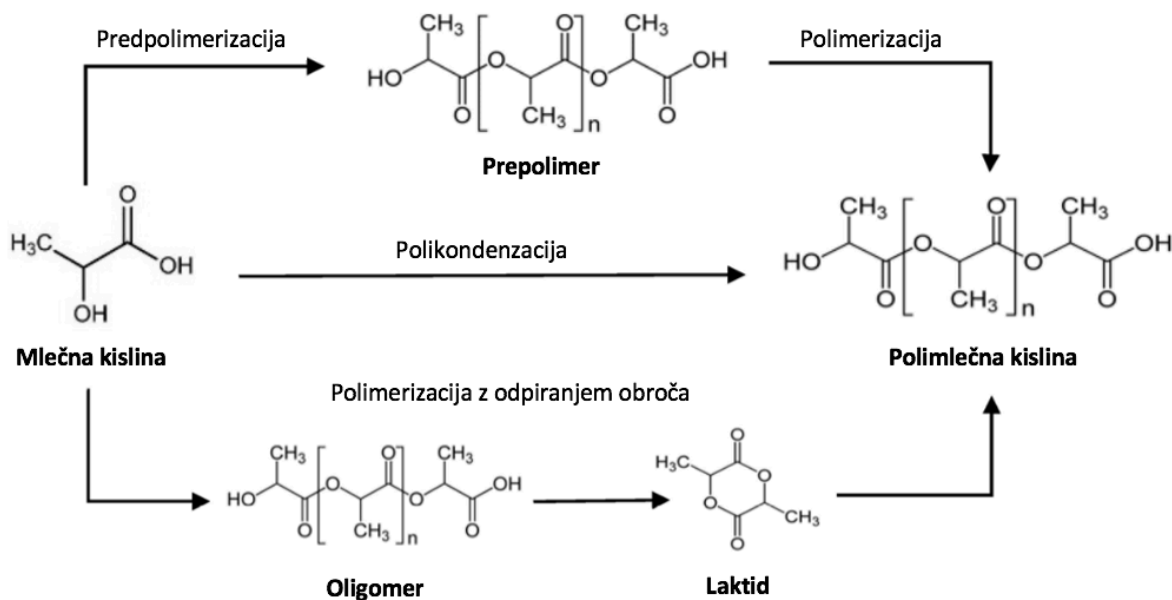
Lastnosti	PLLA	PDLA	PDLLA
Gostota [g/cm ³]	1,24-1,30	1,248	1,25-1,27
Natezna trdnost [MPa]	15,5-150	15,5-150	27,6-50
Modul elastičnosti [Gpa]	2,7-4,14	2,7-4,14	1-3,45
Raztezek [%]	3,0-10,0	5,0-10,0	2,0-10,0
Temperatura steklastega prehoda [°C]	55-65	40-50	50-60
Temperatura tališča [°C]	170-200	120-150	nima temperature tališča



Slika 3: Strukturne formule PLLA, PDLLA in PDLA

2.2.1 Pridobivanje PLA

PLA najpogosteje sintetiziramo s polimerizacijo z odpiranjem obroča laktida z različnimi kovinskimi katalizatorji (običajno kositrov oktoat) v raztopini ali suspenziji. Pridobivamo jo lahko tudi s polikondenzacijo, polimerizacijo z odpiranjem obroča in polimerizacijo, ki sledi predpolimerizaciji [6]. Postopki sinteze PLA iz mlečne kisline so prikazani na sliki 4.



Slika 4: Pridobivanje polimlečne kisline [6]

2.2.2 Uporaba PLA

PLA ima zaradi svojih lastnosti široko uporabo. Največ PLA je proizvedene za uporabo v gospodinjstvu, kjer se izdelujejo biorazgradljive vrečke za odpadke ter pribor za enkratno uporabo. PLA se uporablja tudi za razne mreže in folije, s katerimi prekrivamo vrtove. Vedno bolj pa se uporaba PLA širi v medicini, s katero zamenjujejo materiale z višjo gostoto, težjo predelavo in višjo ceno. Doslej je najbolj raziskana v tkivnem inženirstvu, kjer se uporablja za podporne strukture pri celjenju tkiv in poškodb kosti [7].

2.3 Recikliranje

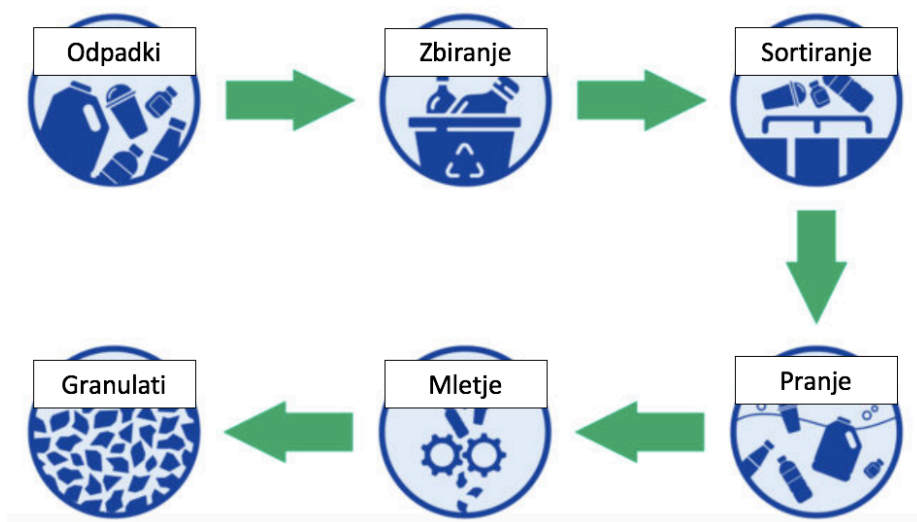
Konstantno povečevanje uporabe PLA je privedlo do povečanja količine predelane plastike, ki konča v toku odpadkov, kar je spodbudilo večje zanimanje za recikliranje in ponovno uporabo te vrste plastike. Obstajajo štiri glavne skupine recikliranja: primarno recikliranje, sekundarno recikliranje, terciarno recikliranje in kvarterno recikliranje, med katere uvrščamo mehansko reciklažo, kemijsko reciklažo in pridobivanje energije iz plastičnih odpadkov s postopkom pirolize [8]. Delitev recikliranja je predstavljena v tabeli 2.

Tabela 2: Delitev recikliranja s primeri

Skupina recikliranja	Vrsta reciklaže	Primer
Primarno recikliranje	Mehanska reciklaža	Ekstrudiranje čistega materiala
Sekundarno recikliranje	Mehanska reciklaža	Mletje plastike in pridobitev manj kakovostne plastike
Terciarno recikliranje	Kemijska reciklaža	Depolimerizacija
Kvartarno recikliranje	Pridobivanje energije	Piroliza

2.3.1 Mehanska reciklaža PLA

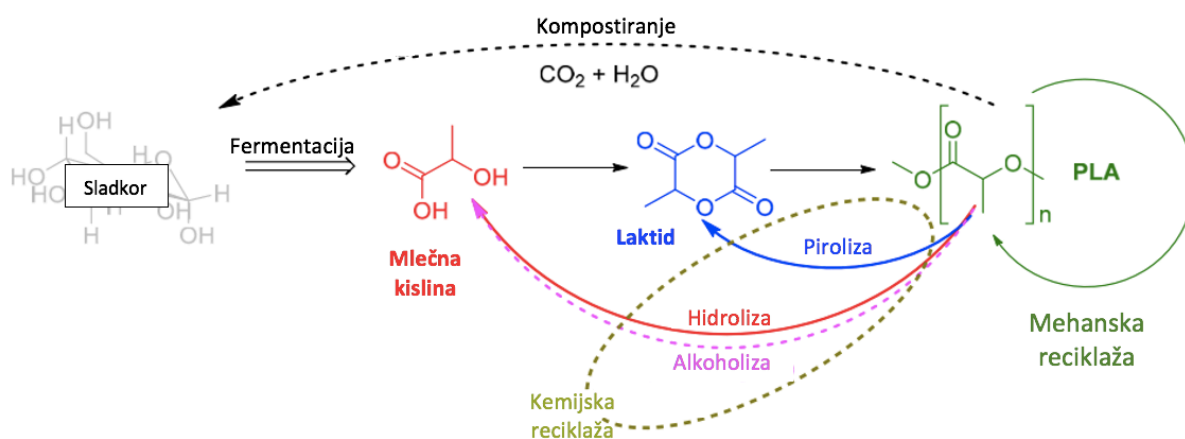
Postopek mehanske reciklaže vključuje sortiranje, pranje, drobljenje in taljenje plastičnih odpadkov za proizvodnjo granulotov in nato novih plastičnih proizvodov. Mehansko recikliranje PLA je postopek, pri katerem se material zbira, sortira, pere, drobi in predeluje za proizvodnjo granulotov in nato novih plastičnih proizvodov, pri čemer se poskuša ohraniti prvotne lastnosti (slika 5). Material se pri tem toplotno obdela, kar lahko poslabša lastnosti naslednje generacije materiala. S termokemičnimi degradacijskimi potmi se molekulska masa polimera pogosto zmanjša, kar preprečuje uporabo materiala za enak namen in se zato zniža na manj zahtevno uporabo. Mešanje primarne PLA z reciklatom bi lahko omogočilo nadaljnjo ponovno uporabo, vendar je število ciklov še vseeno omejeno [9].



Slika 5: Shema mehanske reciklaže [10]

2.3.2 Kemijska reciklaža PLA

Drugi najbolj uporabljen postopek reciklaže PLA je kemijska reciklaža, ki obsega vrsto naprednih tehnologij recikliranja, s katerimi plastične odpadke pretvarjamo v surovine za kemijsko industrijo, kot so monomeri, oligomeri in ogljikovodiki. Te surovine se lahko uporabljajo za proizvodnjo plastike brez poslabšanja kakovosti in brez omejitev glede vrste uporabe. Trenutno se razvijajo in preučujejo različne tehnologije kemijskega recikliranja, vključno z depolimerizacijo, uplinjanjem in hidrokrekingom. Pri depolimerizaciji se polimere razgradi v monomere z namenom in možnostjo sinteze polimerov. Depolimerizacija PLA lahko poteka v obliki pirolize, kjer kot produkt dobimo laktid ter hidrolize in alkoholize, kjer kot produkt dobimo mlečno kislino ali druge kemikalije (slika 6) [11].

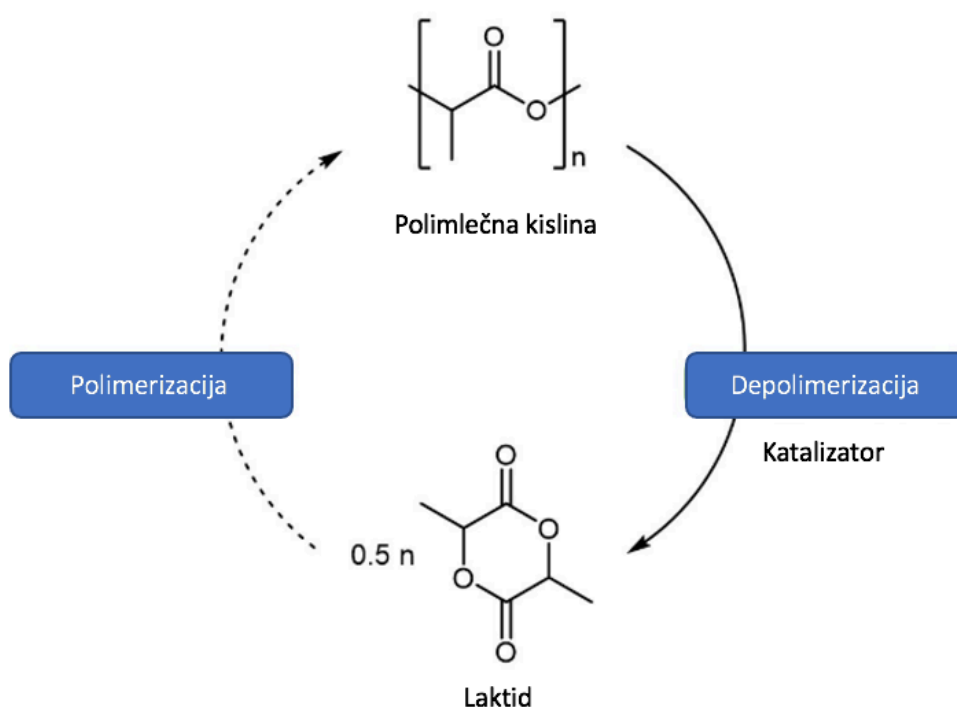


Slika 6: Recikliranje PLA [11]

Največja korist kemijske reciklaže v primerjavi s kompostiranjem in mehansko reciklažo je sinteza dragocenih kemikalij, ki bi se sicer izgubile kot CO_2 (pri sežigu ali

kompostiranju) ter možnost sinteze nove PLA z željenimi mehanskimi lastnostmi. Študije so pokazale, da je pridobivanje mlečne kisline s kemijsko depolimerizacijo bolj energetsko ugodno kot proizvodnja primarne surovine po dragi fermentacijski poti. Dodatna prednost metod kemičnega recikliranja je, da je postopek lahko odporen na kontaminacijo z drugo plastiko, kar zmanjšuje potrebo po dragem ločevanju [12].

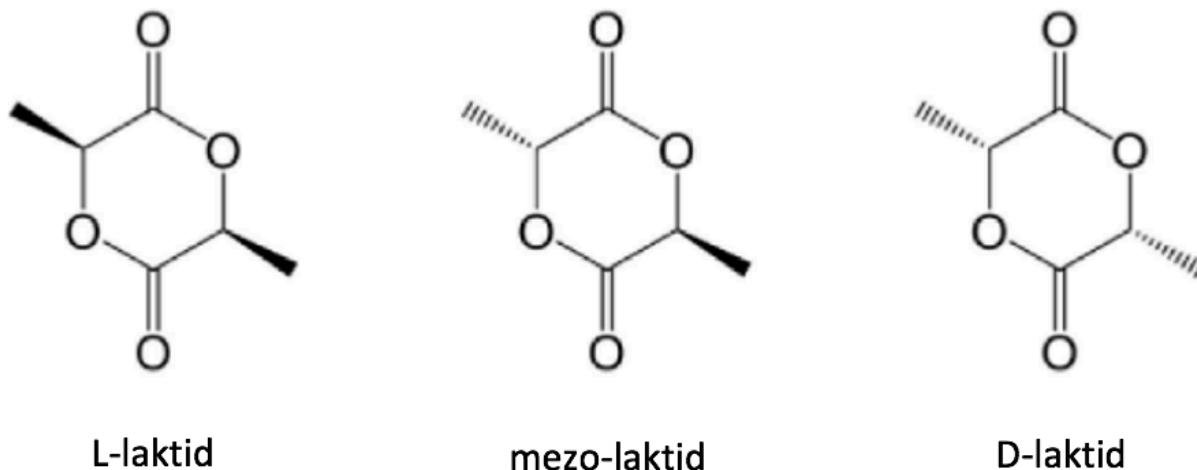
Ena izmed načinov kemijske reciklaže je torej depolimerizacija PLA do produkta laktida, ki se lahko znova uporabi kot surovina za proizvodnjo PLA. Shema polimerizacije in depolimerizacije je prikazana na sliki 7. Iz slike lahko razberemo, da za depolimerizacijo potrebujemo ustrezen katalizator. Najbolj uporabljeni katalizatoriji, ki jih lahko uporabimo za depolimerizacijo PLA so na osnovi cinka in kositra, kot sta $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ in $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ [13].



Slika 7: Shema polimerizacije in depolimerizacije PLA [13]

2.4 Laktid

Laktid je laktonski ciklični ester z molekulsko formulo $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$. Pridobivamo ga z estrenjem dveh ali več molekul mlečne kisline ali druge ustrezne hidroksi karboksilne kisline. Kot je bilo omenjeno že v prejšnjem poglavju, se mlečna kislina pojavlja v večih stereoizomernih strukturah, enako velja za laktid. Poznamo torej L-laktid, D-laktid in mezo-laktid (slika 8). Vse oblike laktida so prozorne ali rahlo bele. Molska masa laktida je 144,13 g/mol, temperatura tališča pa znaša med 95 °C in 97 °C, odvisno od oblike [14].



Slika 8: Strukturne formule L-laktida, mezo-laktida in D-laktida [15]

2.5 Kositrov oktoat

Kositrov (II) 2-etilheksanoat ali kositrov oktoat ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$), s kemijsko formulo $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Sn}$ je spojina, ki se pridobiva z reakcijo kositrovega (II) oksida in 2-etilheksanojske kisline. Pri sobni temperaturi je brezbarvna tekočina, pogosto pa je zaradi nečistoč, ki so posledica oksidacij, videti rumena. Molska masa kositrovega oktoata je 405,12 g/mol, gostota znaša 1,251 g/cm³. Najpogosteje se uporablja kot katalizator za polimerizacijo različnih monomerov, v večih raziskavah ga poleg cinkovega oktoata uporabljajo kot katalizator za depolimerizacijo pri postopkih kemijske reciklaže. Zelo pogosto ga reakcijski mešanici dodajamo kot molski delež polimera oz. njegove ponavljajoče enote. Pri izračunih si pomagamo z naslednjimi enačbami:

$$n = \frac{m_{\text{PLA}}}{M_{\text{pon.enote}}} \quad (1),$$

pri čemer je:

- n - množina (mol),
- m_{PLA} - masa polimlečne kisline (g),
- $M_{\text{pon.enote}}$ - molska masa ponavljajoče enote (g/mol).

$$n_x = \frac{n \cdot x}{100\% - x} \quad (2),$$

pri čemer je:

- n_x - množina dodanega katalizatorja (mol),
- n - množina (mol),
- x - željeni molski delež katalizatorja (%).

$$m_{\text{kat}} = \frac{n_x \cdot M_{\text{kat}}}{c \cdot 100} \quad (3),$$

pri čemer je:

- m_{kat} - masa katalizatorja (g)
- n_x - množina dodanega katalizatorja (mol),
- M_{kat} - molska masa katalizatorja (g/mol),
- c - čistost katalizatorja.

$$V = \frac{m_{kat}}{\rho_{kat}} \quad (4),$$

pri čemer je:

- V - volumen (mL),
- m_{kat} - masa katalizatorja (g),
- ρ_{kat} - gostota katalizatorja (g/cm³).

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Materiali

Za depolimerizacijo smo uporabili testni vzorec PLA 3002D (PLA1) iz laboratorija v obliki granul in plastične lončke PLA P400 (PLA2), kupljene v trgovini Engrotuš d.o.o. in narezane na majhne koščke. Lastnosti za plastične lončke nismo poznali, saj tako na embalaži pakiranja lončkov kot na spletu dodatnih podatkov o materialu ni bilo. Za katalizator smo uporabili kositrov oktoat $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ s 95 % čistočo (Alfa Aesar). Za raztapljanje laktida smo uporabili aceton (KEFO).

3.2 Priprava vzorcev

Pripravili smo šest vzorcev. V 50 mL bučke smo zatehtali 20 g PLA in 0,2 mol. %, 0,4 mol. % ali 1 mol. % katalizatorja. Delež katalizatorja smo izračunali glede na količino PLA. Vzorci so predstavljeni v tabeli 3. Pripravili smo vzorec 1 s PLA2 in 0,2 mol. % katalizatorja, vzorec 2 s PLA1 in 0,2 mol. % katalizatorja, vzorec 3 s PLA2 in 0,4 mol. % katalizatorja, vzorec 4 s PLA1 in 0,4 mol. % katalizatorja, vzorec 5 s PLA2 in 1 mol. % katalizatorja ter vzorec 6 s PLA1 in 1 mol. % katalizatorja.

Tabela 3: Pripravljene vzorci

Poimenovanje vzorcev v laboratoriju	Vrsta PLA	Masa PLA (g)	Količina katalizatorja (mol. %)	Količina katalizatorja (μL)
Vzorec 1	PLA2	20	0,2	190
Vzorec 2	PLA1	20	0,2	190
Vzorec 3	PLA2	20	0,4	375
Vzorec 4	PLA1	20	0,4	375
Vzorec 5	PLA2	20	1	954
Vzorec 6	PLA1	20	1	954

Volumen katalizatorja glede na molski delež smo izračunali s pomočjo zgornjih enačb 1, 2, 3 in 4.

Spodaj je prikazan izračun za 0,2 mol. % katalizatorja:

$$n = \frac{m_{\text{PLA}}}{M_{\text{pon.enote}}} = \frac{20 \text{ g}}{72 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,278 \text{ mol}$$

$$n_x = \frac{n \cdot x}{100\% - x} = \frac{0,278 \text{ mol} \cdot 0,2\%}{100\% - 0,2\%} = \frac{0,278 \text{ mol} \cdot 0,2\%}{99,8\%} = 0,00056 \text{ mol}$$

$$m_{\text{kat}} = \frac{n_x \cdot M_{\text{kat}}}{c \cdot 100} = \frac{0,00056 \text{ mol} \cdot 405,12 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{95 \cdot 100} = \frac{0,226 \text{ g}}{0,95} = 0,238 \text{ g}$$

$$V = \frac{m_{kat}}{\rho_{kat}} = \frac{0,238 \text{ g}}{1,251 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 0,190 \text{ mL} = 190 \mu\text{L}$$

Izračun za 0,4 mol. % katalizatorja:

$$n = \frac{m_{PLA}}{M_{pon.enote}} = \frac{20 \text{ g}}{72 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,278 \text{ mol}$$

$$n_x = \frac{n \cdot x}{100\% - x} = \frac{0,278 \text{ mol} \cdot 0,4\%}{100\% - 0,4\%} = \frac{0,278 \text{ mol} \cdot 0,4\%}{99,6\%} = 0,0011 \text{ mol}$$

$$m_{kat} = \frac{n_x \cdot M_{kat}}{c \cdot 100} = \frac{0,0011 \text{ mol} \cdot 405,12 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{95 \cdot 100} = \frac{0,4456 \text{ g}}{0,95} = 0,469 \text{ g}$$

$$V = \frac{m_{kat}}{\rho_{kat}} = \frac{0,469 \text{ g}}{1,251 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 0,375 \text{ mL} = 375 \mu\text{L}$$

Izračun za 1 mol. % katalizatorja:

$$n = \frac{m_{PLA}}{M_{pon.enote}} = \frac{20 \text{ g}}{72 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,278 \text{ mol}$$

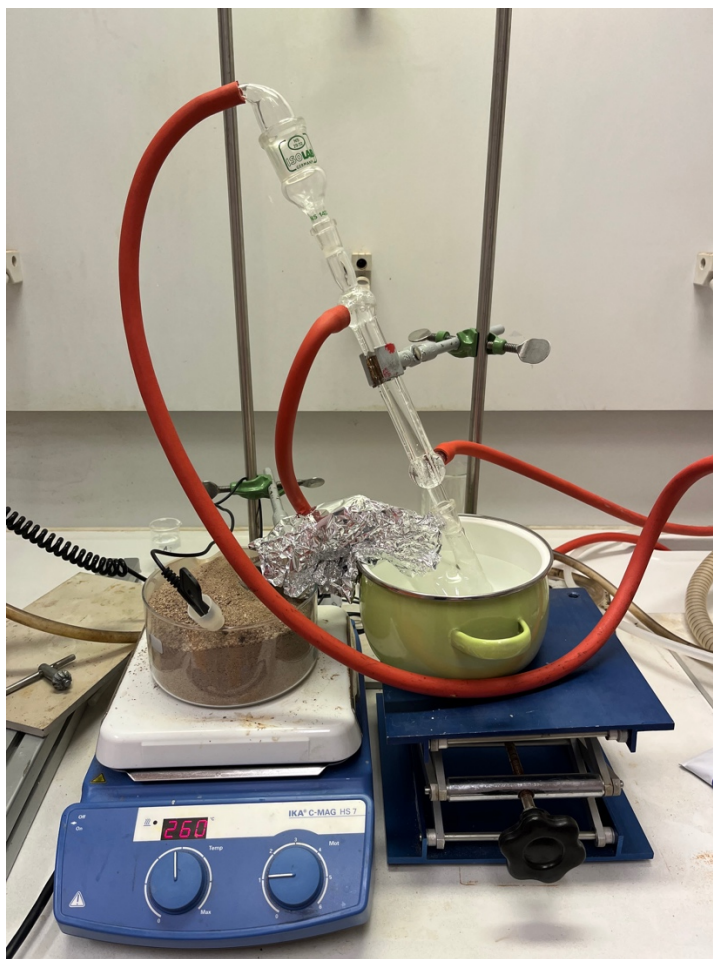
$$n_x = \frac{n \cdot x}{100\% - x} = \frac{0,278 \text{ mol} \cdot 1\%}{100\% - 1\%} = \frac{0,278 \text{ mol} \cdot 1\%}{99\%} = 0,0028 \text{ mol}$$

$$m_{kat} = \frac{n_x \cdot M_{kat}}{c \cdot 100} = \frac{0,0028 \text{ mol} \cdot 405,12 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{95 \cdot 100} = \frac{1,134 \text{ g}}{0,95} = 1,194 \text{ g}$$

$$V = \frac{m_{kat}}{\rho_{kat}} = \frac{1,194 \text{ g}}{1,251 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 0,954 \text{ mL} = 954 \mu\text{L}$$

3.3 Priprava reaktorskega sistema

V bučko smo za vsak posamezni vzorec zatehtali PLA, z avtomatsko pipeto dodali ustrezen volumen katalizatorja kositrovega oktoata in bučko opremili z magnetnim mešalčkom ter jo postavili v peščeno kopel. Termometer smo postavili tik nad dno kopeli, v višino bučke s PLA. Bučko smo s kolenom povezali s 100 mL bučko z dvema izhodoma, v kateri je med sintezo kristaliziral laktid. Na enem izhodu je bilo koleno, na drug izhod pa smo dodali hladilnik, ki je imel na vrhu pritrjeno vakuumsko črpalko. Hladilnik je služil hlajenju in s tem kristalizaciji laktida najkasneje v hladilniku, da ne bi zašel v črpalko in jo zamašil. Bučko, kjer se je zbiral laktid, smo potopili v ledeno vodo, da smo zagotovili kristalizacijo laktida. Reaktorski sistem je prikazan na sliki 9.

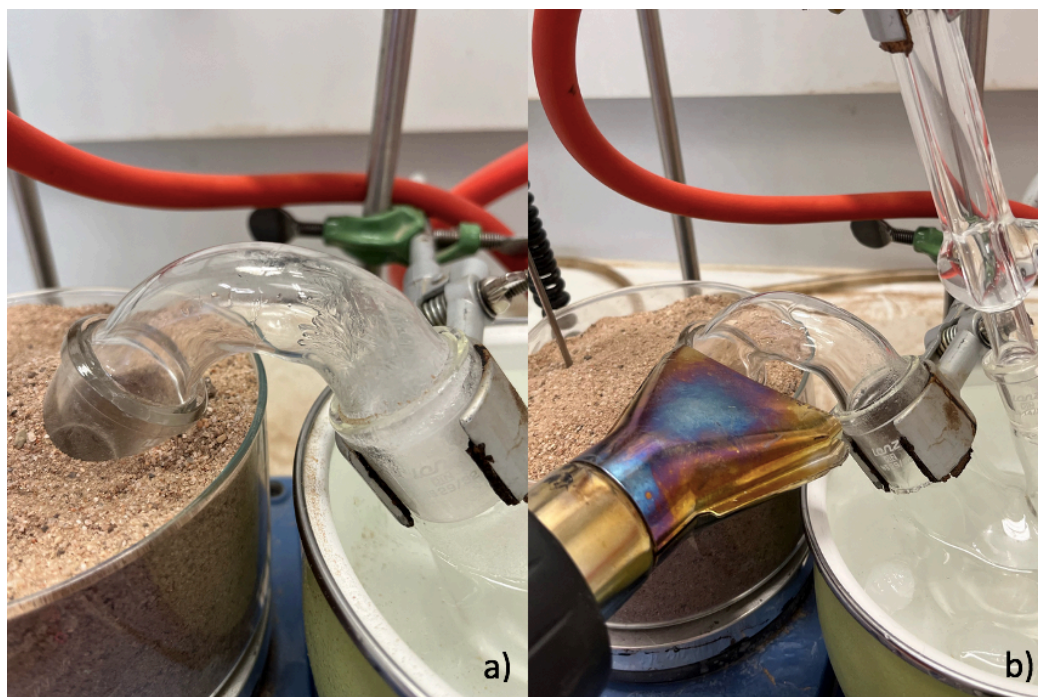


Slika 9: Reaktorski sistem

3.4 Sinteza

Reakcijo smo želeli izvesti pri 200°C, zato smo morali temperaturo gretja na grelniku nastaviti na 260 °C. Torej na višjo temperaturo, kot je bila željena temperatura reakcije, saj je bila zaradi velike količine peska temperatura v kopeli neenakomerna, prav tako pa je bila temperatura v bučki zaradi povezave s kolenom nižja in smo morali zagotoviti, da bo v bučki temperatura okoli 200 °C, torej malo nad T_m PLA. Ko je bila temperatura ustrezna, smo počakali, da se je material enakomerno stalil. PLA1 je potreboval več časa, da se stali, saj je bil material v obliki granul in zato debelejši od delcev plastičnih lončkov (PLA2), ki so zelo tanki. Nato smo na vakuumski črpalki vzpostavili podtlak 6 mbar. Spremljati smo morali staljen material, saj temperatura ni smela biti previsoka, da ne bi material degradiral, prav tako ni smela biti temperatura prenizka, da se ne bi preprečilo izločanje laktida. Vključili smo tudi magnetno mešalo, ki je v bučki enakomerno vrtelo mešalček in s tem staljen material, kar je pomagalo, da depolimerizacija ni potekala zgolj na določenih mestih v bučki in da je laktid lažje prehajal na površino in nato v bučko kjer je kristaliziral. Zaradi nižje temperature na vratu bučke in v kolenu, je laktid na tem mestu med reakcijo kristaliziral (slika 10a),

zato smo koleno prekrili z aluminijasto folijo, da bi preprečili hlajenje, nato pa smo ga morali še dodatno segrevati z grelnikom na vroč zrak (slika 10b).



Slika 10: a) nabiranje laktida v kolenu b) segrevanje z grelnikom na vroč zrak

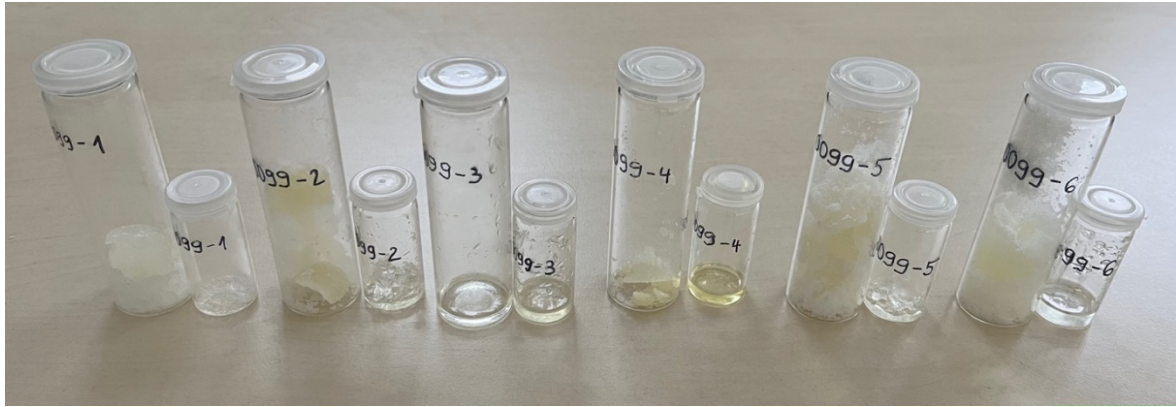
Sintezo smo zaključili, ko laktid ni več nastajal, v bučki z materialom pa je ostal le še rjav prah (slika 11). Za vsak vzorec smo si zabeležili čas sinteze. Nastali laktid (slika 12) smo previdno odstranili iz bučke in kolena ter ga shranili v posodicah, ki smo jih ustrezno označili (slika 13). Ker z žličko nismo mogli odstraniti vsega laktida, smo si pomagali z acetonom, v katerem smo raztopili ostanke laktida, raztopino prelili v manjše posodice in počakali, da aceton izhlapi. Na koncu je v posodicah ostal le laktid.



Slika 11: Ostanek materiala



Slika 12: Nastali laktid



Slika 13: Produkti laktida

3.5 Analizne metode vrednotenja produkta

3.5.1 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo in oslavljenim popolnim odbojem

Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR) je spektroskopska tehnika, pri kateri z osvetlitvijo vzorca merimo absorpcijo ali prepustnost infrardeče svetlobe. Oslabljeni popolni odboj (ATR) je metoda, ki omogoča neposredno merjenje spektra na površini vzorca. Merimo lahko vzorce v trdnem, tekočem ali plinastem agregatnem stanju. Metoda omogoča določanje sestave in strukture analiziranih vzorcev, pri čemer lahko določimo prisotnost kemijskih vezi in funkcionalnih skupin. Polimere obsevamo z infrardečo svetlobo v spektralnem območju valovnih dolžin od 200 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} . Fotoni infrardečega sevanja imajo med obsevanjem dovolj veliko energijo, da vzbudijo vibracije molekul ali atomov v vzorcu, zaradi česar pride do nihanja in deformacij. Zaradi deformacij kemijskih vezi pride do spremembe dipolnega momenta molekule, zaradi česar posledično preidejo vibracijske energijske ravni molekul vzorca iz osnovnega v vzbujeno nihajno stanje, pri čemer je bila potrebna točno določena valovna dolžina IR svetlobe. To spremembo zazna detektor in kot rezultat določi FTIR spekter v izbranem območju valovnih števil [16].

Vzorci smo analizirali z ATR-FTIR spektrometrom Perker Elmer, Spectrum 65 (slika 14). Obsevali smo z infrardečo svetlobo v območju valovnih števil od 600 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} in resolucijo 4 cm^{-1} . Spektri so povprečja 16 meritev.



Slika 14: FTIR spektrometer Perker Elmer, Spectrum 65 [17]

3.5.2 Diferenčna dinamična kalorimetrija

Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC) je termična analiza za karakterizacijo fizikalnih lastnosti materiala. Je tehnika, s katero določimo količino toplote, ki se porabi (endotermna sprememba) ali sprosti (eksotermna sprememba) med fizikalno ali kemijsko spremembo vzorca. Za meritev sočasno segrevamo in ohlajamo vzorčno celico z vzorcem materiala mase med 5 mg in 20 mg ter referenčno celico v kisikovi ali dušikovi atmosferi. Referenca je prazen lonček, v katerem se nahaja plin. Kot rezultat dobimo razliko v toplotnem toku v odvisnosti od temperature ali časa. Z DSC analizo lahko materialu določimo temperaturo steklastega prehoda (T_g), temperaturo tališča (T_m), temperaturo kristalizacije (T_c), specifično toploto (C_p), talilno entalpijo (ΔH_m), entalpijo kristalizacije (ΔH_c), entalpijo zamreževanja in entalpijo razpada [18].

Termične lastnosti vhodnih materialov PLA in produktov laktida pripravljenih vzorcev smo določili z diferenčno dinamično kalorimetrijo na napravi Mettler Toledo DSC 2 (slika 15). Uporabili smo 40 μ L aluminijasti lonček in ga pokrili s pokrovčkom, v katerega smo predhodno naredili tri luknjice. Testiranje vhodnih materialov PLA smo izvedli v dušikovi (N_2) atmosferi, s pretokom 20 mL/min in v temperaturnem intervalu od 25 °C do 200 °C, s hitrostjo segrevanja 10 °C/min. Da smo počistili zgodovino materiala, smo materiala segrevali in ohlajali dvakrat. Testiranje produktov laktida pripravljenih vzorcev smo izvedli v dušikovi (N_2) atmosferi, s pretokom dušika 20 mL/min in v temperaturnem intervalu od 25 °C do 100 °C, s hitrostjo segrevanja 5 °C/min. Ker nas je pri laktidu zanimalo samo tališče, smo vzorce segrevali in ohlajali le enkrat.

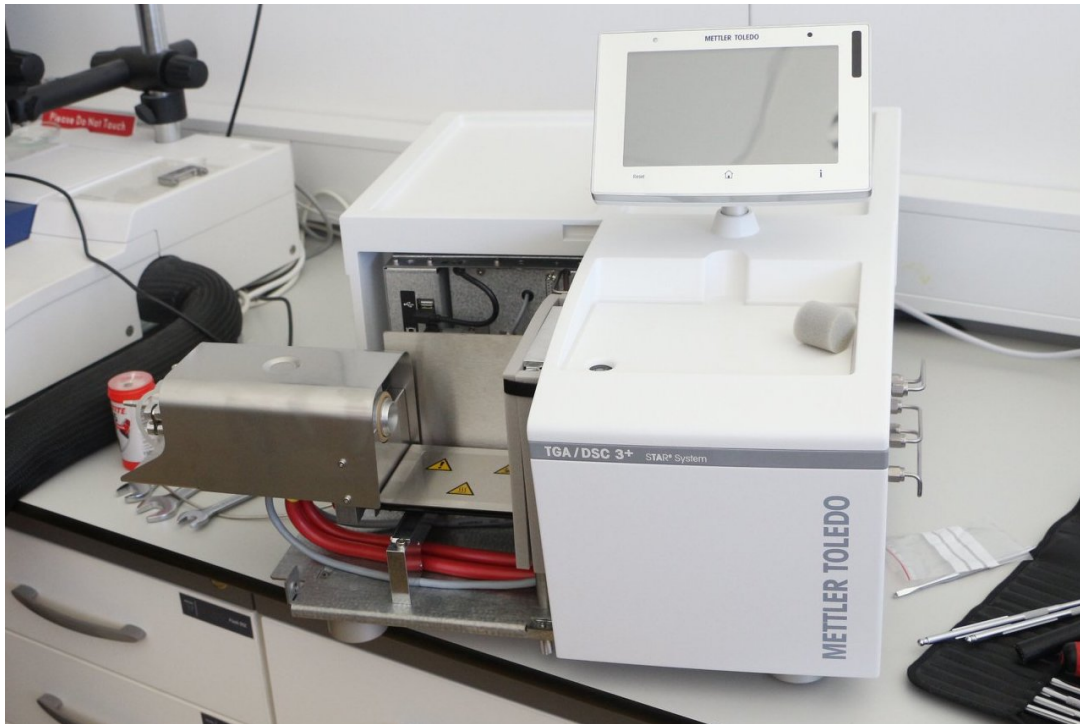


Slika 15: Naprava Mettler Toledo DSC 2 [17]

3.5.3 Termogravimetrična analiza

Termogravimetrična analiza (TGA) je termodinamska metoda, s katero med izpostavljanjem materiala nadzorovani visoki temperaturi merimo spreminjanje mase. Tako lahko določimo razpade vseh komponent materiala, oksidacijo, dekarbonizacijo ter izgubo vode oz. topila. Za rezultat meritve dobimo temperaturo razpada materiala (T_d) in razpad oz. izgubo mase vzorca [19].

Termodinamske lastnosti vhodnih materialov PLA in produktov laktida pripravljenih vzorcev smo določili s termogravimetrično analizo na napravi Mettler Toledo TGA/DSC 3+ (slika 16). Uporabili smo 40 μ L lonček. Vse vzorce smo testirali z enakimi pogoji in sicer smo jih segrevali v dušikovi (N_2) atmosferi, s pretokom 20 mL/min in v temperaturnem intervalu od 25 °C do 550 °C, s hitrostjo segrevanja 10 °C/min. Ko je temperatura dosegla 550 °C, smo vzorce segrevali še 10 min v kisikovi (O_2) atmosferi, s pretokom 20 mL/min.



Slika 16: Naprava Mettler Toledo TGA/DSC 3+

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Dobljeni produkti

Po sintezi smo za vsak vzorec stehali nastali produkt laktida, izračunali izkoristek in izpisali čase sinteze. Za vsak vzorec je bilo uporabljenega 20 g materiala PLA. Dobljeni produkti in časi sinteze so predstavljeni v tabeli 4.

Tabela 4: Dobljeni produkti laktida in časi sinteze za posamezne vzorce

Vzorec	Dobljen produkt laktida (g)	Izkoristek (%)	Čas mešanja (h)
Vzorec 1	7,43	37	2,5
Vzorec 2	11,62	58	4
Vzorec 3	1,79	9	3
Vzorec 4	2,57	13	3
Vzorec 5	18,69	93,5	2,5
Vzorec 6	17,61	88	2,5

Ker smo pri vzorcu 1 zaradi težav z grelnikom in termometrom morali sintezo predčasno ustaviti, je bila masa dobljenega produkta malenkost nižja (7,43 g) in je bil končni izkoristek 37 %. V bučki, kjer je bil material PLA s katalizatorjem je bil namreč že viden nastali laktid in nikakor nam ni uspelo reakcije in pogojev nastaviti tako da bi laktid kristaliziral v za to namenjeni bučki. Pri vzorcu 3 in 4 smo imeli težave s samo sintezo, saj laktid ni kristaliziral v bučki, ampak šele v hladilniku in to kljub intenzivnemu hlajenju bučke z ledom. Tudi ti dve sintezi smo morali predčasno ustaviti, saj produkta nista bila ustrezna in ju je bilo za nadaljno karakterizacijo premalo.

Če primerjamo najbolj uspešne vzorce 1, 2, 5 in 6 lahko opazimo, da je količina katalizatorja vplivala tako na količino izločenega laktida kot na samo hitrost nastajanja laktida. Sama vrsta materiala PLA ni imela velikega vpliva na depolimerizacijo, saj smo v obeh primerih v enakem času sinteze uspeli dobiti primerljivo količino laktida (18,69 g za vzorec 5 in 17,61 g za vzorec 6).

Temperature nismo spreminjali, saj se pri nižji temperaturi od uporabljene laktid ni izločal, pri višji pa bi prišlo do degradacije.

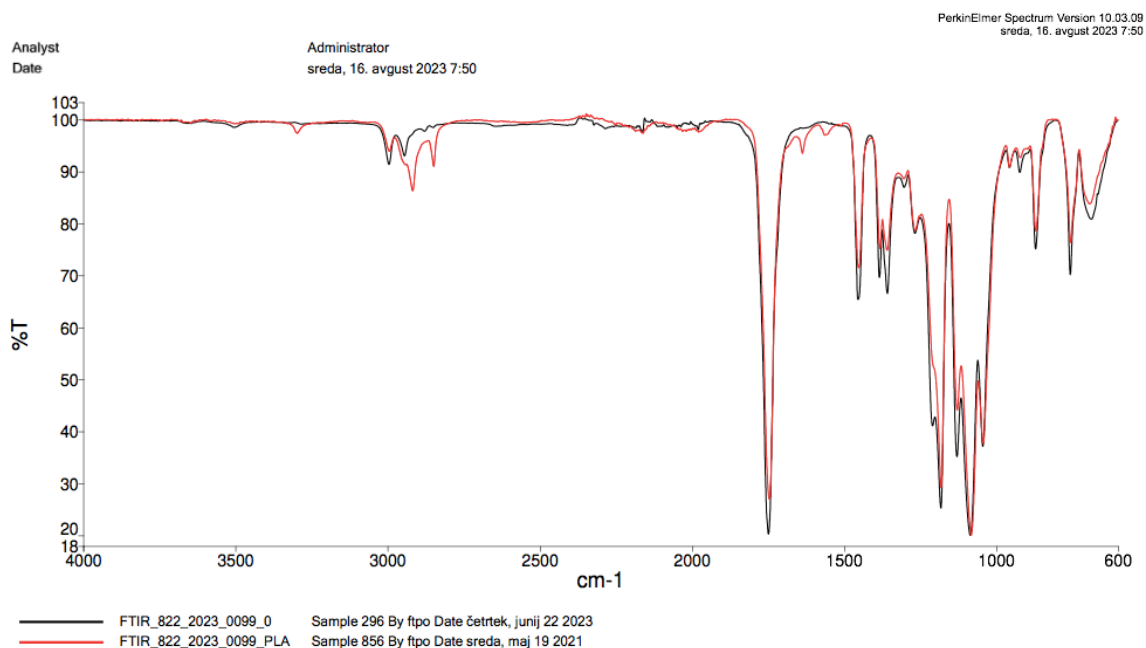
4.2 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo in oslabljenim popolnim odbojem

Pri dobljenih produktih smo s ATR-FTIR analizo najprej dokazali, da sta oba materiala, ki smo ju uporabljali za sintezo PLA ter da so vsi dobljeni produkti res laktid.

Na podlagi karakterističnih vibracij vezi, le te kažejo na podobno strukturo uporabljenih materialov PLA1 in PLA2 (tabela 5). Absorpcijski vrhovi med 2900–3000 cm^{-1} ustrezajo simetričnemu in asimetričnemu raztezanju C-H vezi skupine CH_3 . Absorpcijski vrh med 1745–1750 cm^{-1} ustreza vibracijam vezi C=O, ki je del estrske skupine. Vrh med 1450–1455 cm^{-1} je značilen za asimetrične vibracije upogiba CH_3 skupine. Absorpcijski vrh med 1357–1359 cm^{-1} ustreza vibracijam upogiba skupine C-O-H. Vrh pri 1267 cm^{-1} je povezan z vibracijami upogiba C=O dvojne vezi, vrhovi med 1181–1182 cm^{-1} pa ustrezajo vibracijam raztezanja C-O-C estrskih skupin [20]. Spektra smo primerjali na sliki 17, v prilogi 1 pa sta priložena celotna grafa z označenimi vrhovi (slika 23 in 24).

Tabela 5: Dobljeni IR trakovi za PLA1 in PLA2

Vzorec	Valovno število (cm^{-1})	Kemijska skupina/vez
PLA1	2996	simetrično in asimetrično raztezanje C-H vezi v $-\text{CH}_3$
	2919	simetrično in asimetrično raztezanje C-H vezi v $-\text{CH}_3$
	1746	vibracija C=O vezi
	1452	asimetrična vibracija CH_3
	1358	vibracija C-O-H vezi
	1267	vibracija C=O vezi
	1181	vibracija C-O-C vezi zaradi estrske skupine
PLA2	2997	simetrično in asimetrično raztezanje C-H vezi v $-\text{CH}_3$
	2946	simetrično in asimetrično raztezanje C-H vezi v $-\text{CH}_3$
	1749	C=O vez
	1454	asimetrična vibracija CH_3
	1357	vibracija C-O-H vezi
	1267	vibracija C=O vezi
	1182	vibracija C-O-C vezi zaradi estrske skupine

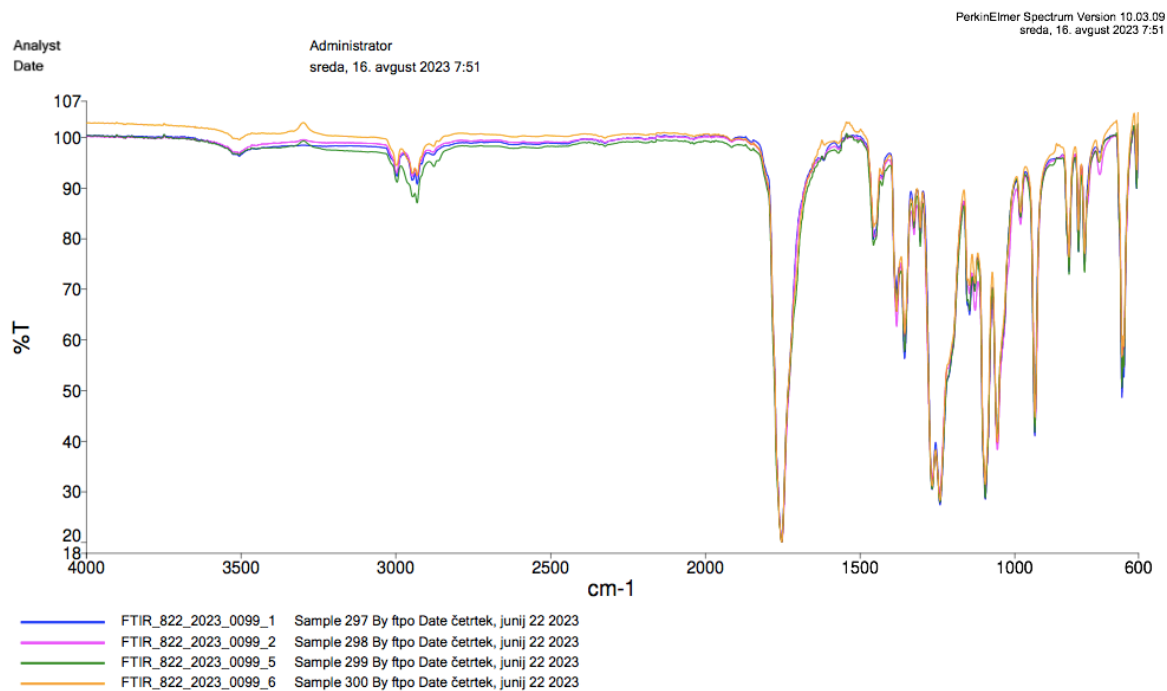


Slika 17: Primerjava spektrov PLA1 in PLA2

FTIR spektri vzorcev laktida (tabela 6) so si med seboj pravitako zelo podobni in kažejo vrhove med $2900\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, ki ustrezajo simetričnim in asimetričnim vibracijam C-H vezi skupine CH_3 . Vrhove opazimo tudi v območju med $1750\text{--}1753\text{ cm}^{-1}$, kjer pride do vibracije dvojne vezi C=O v cikličnem dilaktonu. Absorpcijski vrh med $1440\text{--}1460\text{ cm}^{-1}$ in absorpcijski vrh pri 1380 cm^{-1} ustrejata simetričnim in asimetričnim vibracijam upogibanja C-H vezi iz CH_3 skupine. Vrh v območju med $1265\text{--}1266\text{ cm}^{-1}$ ustreza asimetričnim vibracijam C-O-C vezi v laktonskem obroču, vrh v območju med $1094\text{--}1095\text{ cm}^{-1}$ pa simetričnim vibracijam C-O-C vezi v laktonskem obroču [21]. Spektre vzorcev smo primerjali na sliki 18, v prilogi 1 pa so priloženi celotni grafi z označenimi vrhovi (slika 25, 26, 27 in 28).

Tabela 6: Dobljeni IR trakovi za produkte laktida vzorcev 1, 2, 5 in 6

Vzorec	Valovno število (cm ⁻¹)	Kemijska skupina/vez
Vzorec 1	1752	vibracija dvojne vezi C=O v cikličnem dilaktonu
	1455	simetrična in asimetrična vibracija C-H vezi v CH ₃
	1381	simetrična in asimetrična vibracija C-H vezi v CH ₃
	1265	asimetrična vibracija C-O-C vezi v laktonskem obroču
	1094	simetrična vibracija C-O-C vezi v laktonskem obroču
Vzorec 2	1752	vibracija dvojne vezi C=O v cikličnem dilaktonu
	1448	simetrična in asimetrična vibracija C-H vezi v CH ₃
	1380	simetrična in asimetrična vibracija C-H vezi v CH ₃
	1266	asimetrična vibracija C-O-C vezi v laktonskem obroču
	1094	simetrična vibracija C-O-C vezi v laktonskem obroču
Vzorec 5	1752	vibracija dvojne vezi C=O v cikličnem dilaktonu
	1455	simetrična in asimetrična vibracija C-H vezi v CH ₃
	1380	simetrična in asimetrična vibracija C-H vezi v CH ₃
	1265	asimetrična vibracija C-O-C vezi v laktonskem obroču
	1094	simetrična vibracija C-O-C vezi v laktonskem obroču
Vzorec 6	1752	vibracija dvojne vezi C=O v cikličnem dilaktonu
	1455	simetrična in asimetrična vibracija C-H vezi v CH ₃
	1380	simetrična in asimetrična vibracija C-H vezi v CH ₃
	1265	asimetrična vibracija C-O-C vezi v laktonskem obroču
	1094	simetrična vibracija C-O-C vezi v laktonskem obroču

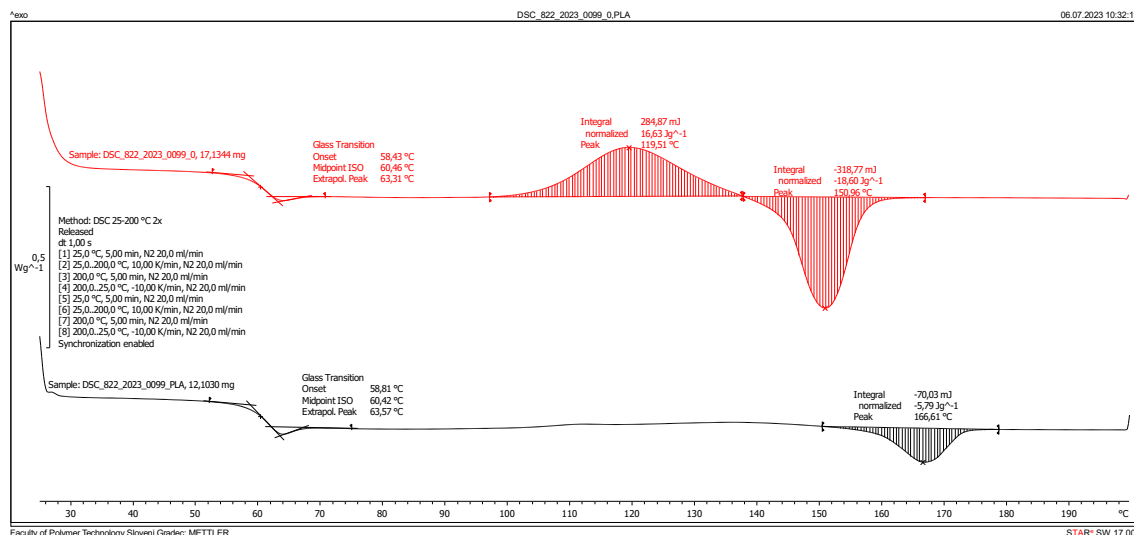


Slika 18: Primerjava spektrov dobljenih produktov laktida vzorcev 1, 2, 5 in 6

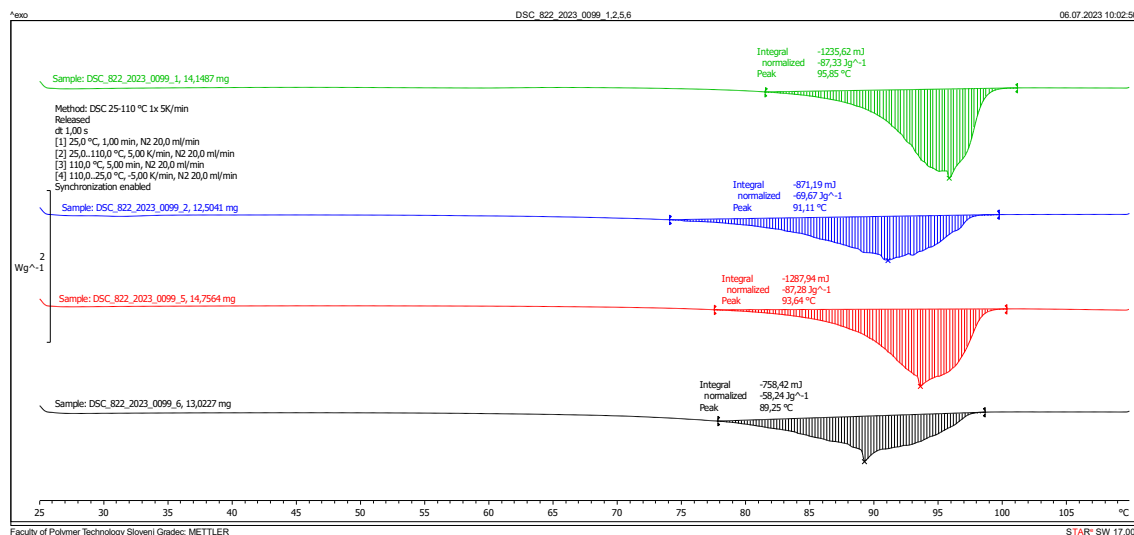
Iz dobljenih spektrov lahko razberemo, da sta oba materiala, uporabljena za sintezo, iz PLA, dobljeni produkti pa so laktid.

4.3 Diferenčna dinamična kalorimetrija

Z analizo diferenčne dinamične kalorimetrije smo materialoma PLA in dobljenim produktom določili temperaturo tališča. Na spodnjih slikah 19 in 20 so prikazani grafi DSC analize materialov PLA in dobljenih produktov laktida za vzorce 1, 2, 5 in 6, v tabeli 7 pa so predstavljeni dobljeni rezultati temperature tališča.



Slika 19: Primerjava DSC grafov materialov PLA



Slika 20: Primerjava DSC grafov dobljenih produktov laktida za vzorce 1, 2, 5 in 6

Tabela 7: Temperature tališča materialov PLA in dobljenih produktov laktida

Vzorec	T _m (°C)
PLA1	166,6
PLA2	150,9
Vzorec 1	95,9
Vzorec 2	91,1
Vzorec 5	93,6
Vzorec 6	89,2

Ker ima PLA temperaturo tališča med 150 in 200 °C in laktid okoli 95 °C lahko opazimo, da so dobljene temperature tališča za materiala PLA in laktid ustrezne. Material PLA1 je nameril T_m pri 166,6 °C in T_g pri 58,8 °C, PLA2 pa T_m pri 150,9 °C in T_g pri 58,4 °C. Pri PLA2 lahko opazimo tudi kristalizacijo, ki smo jo namerili pri 119,5 °C. Oba grafa sta bila izmerjena v segmentu 6 pri drugem segrevanju. Laktid iz vzorca 1 ima T_m pri 95,9 °C, laktid iz vzorca 2 pri 91,1 °C, laktid iz vzorca 5 pa pri 93,6 °C. Manjše odstopanje opazimo pri vzorcu 6, kjer temperatura tališča pade pod 90 °C in sicer na 89,2 °C, vendar je to še spremenljiva razlika in lahko produkt definiramo kot laktid. Tudi ti grafi so bili izmerjeni v segmentu segrevanja in sicer v segmentu 2. V prilogi 2 so priloženi celotni grafi DSC za materiala PLA in produkte laktida na slikah 29, 30, 31, 32, 33 in 34.

4.4 Termogravimetrična analiza

S termogravimetrično analizo smo želeli ugotoviti, kako čista sta bila materiala PLA in posledično tudi dobljeni produkti laktida. V spodnji tabeli 8 so predstavljeni dobljeni podatki opravljenih TGA analiz.

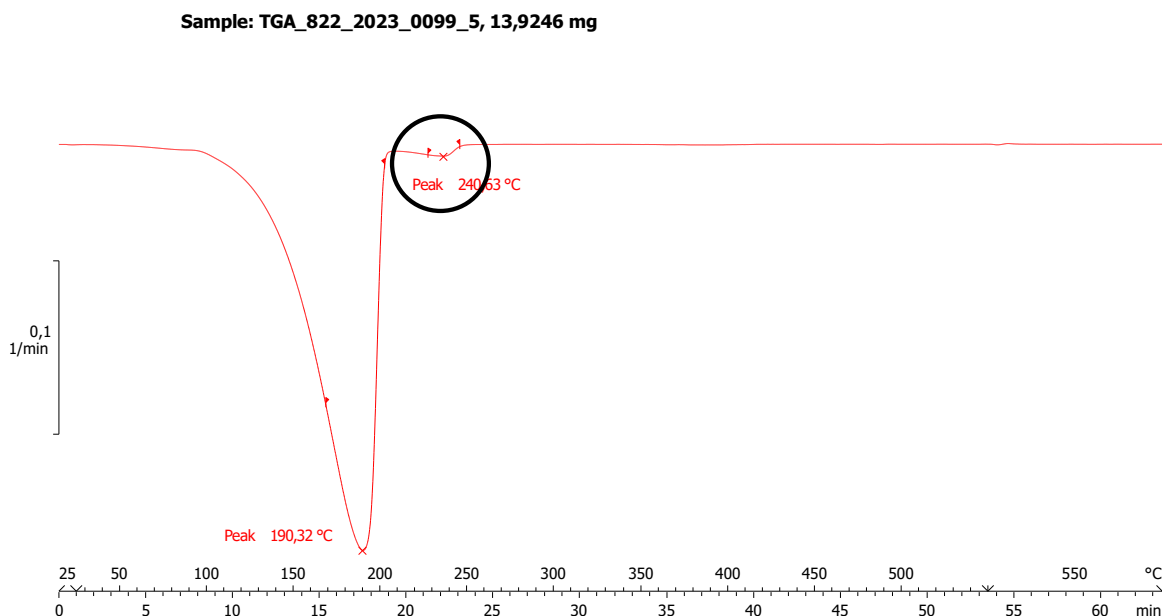
Tabela 8: Rezultati TGA analize

Vzorec	T_{d1} (°C)	Razpad 1 (%)	T_{d2} (°C)	Razpad 2 (%)	T_{d3} (°C)	Razpad 3 (%)	Skupni razpad (%)
PLA1	367,7	99,7	/	/	556,2	0,5	100,2
PLA2	366,1	100,8	/	/	552,7	0,6	101,3
Vzorec 1	191,8	100,2	/	/	550	-0,045	100,1
Vzorec 2	191,7	100,0	/	/	550	-0,028	99,9
Vzorec 5	190,3	98,2	240,6	1,9	550	-0,022	100,1
Vzorec 6	188,5	71,5	263,5	28,4	550	-0,004	99,9

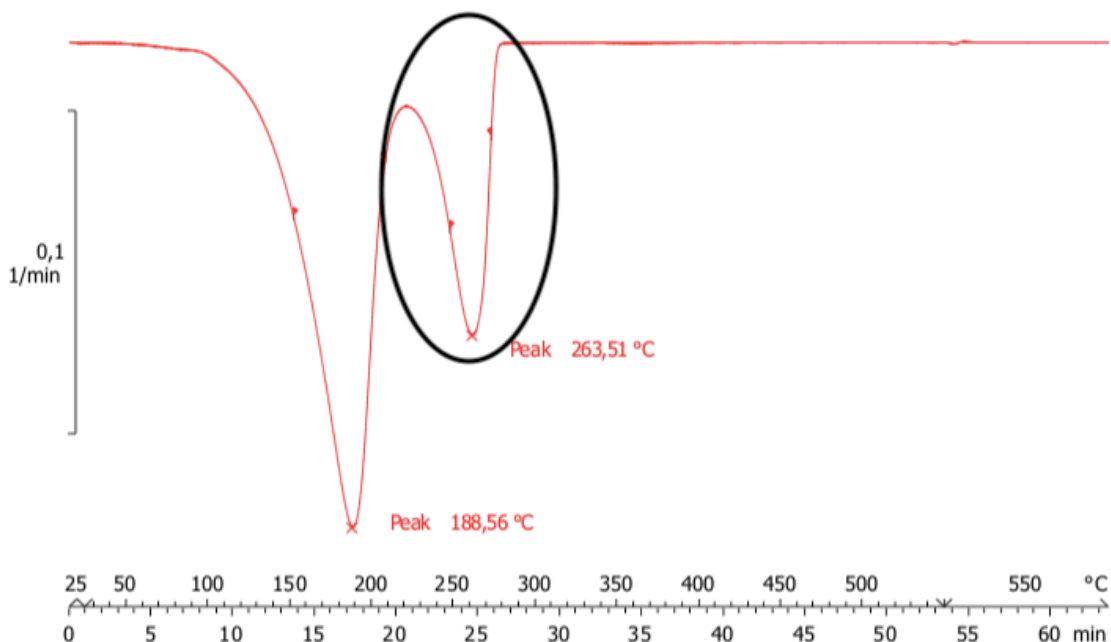
Oba materiala PLA imata dva razpada in sicer prvega v dušikovi (N_2) in drugega v kisikovi (O_2) atmosferi. PLA iz laboratorija 3002D je imel prvi razpad pri 367,71 °C v obsegu 99,66 %, drugega pa pri 556,20 °C v obsegu 0,495 %. PLA lonček P400 je imel prvi razpad pri 366,11 °C 100,76 %, drugega pa pri 552,71 °C 0,57 %. Vrednosti skupnega razpada presegata 100 %, kar pomeni, da je bila lahko napaka naprave ali pa pred začetkom analize nismo dovolj dobro umirili tehtnico. Vrednosti skupnega razpada torej znašata 100,1 % in 101,2 %.

Pri produktih laktida za vzorec 1 in 2 imamo prav tako dva razpada, zopet enega v dušikovi (N_2) in drugega v kisikovi (O_2) atmosferi, pri vzorcu 5 in 6 pa pri dušikovi (N_2) atmosferi opazimo še en dodaten razpad (slika 21 in 22). Ta razpad bi lahko bil pri vzorcu 5 razpad katalizatorja, saj smo ga k materialu pred sintezo dodali v velikih količinah in med sintezo morda ni v celoti zreagiralo. Pri vzorcu 6 pa bi lahko bile nečistoče, saj je za katalizator dobljen signal prevelik. Tudi pri laktidih se vrednosti

skupnega razpada dvignejo nad 100 % in tudi tukaj bi lahko bili enaki razlogi za previsoko vrednost razpada kot pri materialih PLA. Pri produktih laktida za vzorce 1, 2, 5 in 6 ni bilo vidnega točnega vrha, pri kateri temperaturi je prišlo do razpada, vendar je v tistem območju že bila preklapljena kisikova (O₂) atmosfera in lahko predvidevamo, da je bila temperatura okoli 550 °C. V prilogi 3 so priloženi celotni grafi TGA za materiala PLA in produkte laktida na slikah 35, 36, 37, 38, 39 in 40.



Slika 21: Drugi razpad dobljenega produkta laktida vzorca 5



Slika 22: Drugi razpad dobljenega produkta laktida vzorca 6

5 SKLEP

Biopolimeri so bioosnovani in/ali biorazgradljivi polimeri. Delimo jih v tri večje kategorije, to so bioosnovani nebiorazgradljivi polimeri, biorazgradljivi polimeri na osnovi fosilnih goriv ter bioosnovani biorozgradljivi polimeri. V zadnjo skupino spada tudi polimlečna kislina (PLA), ki ima poleg biokompatibilnosti zelo dobre mehanske lastnosti. PLA je termoplastični alifatski poliestar z molsko maso ponavljajoče enote 72 g/mol in molsko maso celotnega polimera med 180 000 in 530 000 g/mol. Uporablja se v vseh vrstah aplikacij, najbolj pa je PLA uporabljena v embalažni industriji in medicini. Zaradi obsežne uporabe PLA posledično nastane tudi veliko odpada, ki ga poskušamo reciklirati na okolju najbolj prijazen način, pri tem pa želimo ohraniti enake lastnosti. Najbolj uporabljen način recikliranja je mehanska reciklaža, kjer material postane manj kakovosten, zato se vse več raziskuje kemijska reciklaža, kjer iz polimera dobimo monomer, ki ga lahko uporabimo za sintezo polimera.

Cilj diplomske naloge je bil kemijsko reciklirati PLA. Recikliramo jo lahko s postopkom pirolize, hidrolize ali alkoholize. V naši diplomski nalogi smo PLA depolimerizirali s postopkom, kjer smo s kemijsko reakcijo dobili produkt monomera laktida. Da je reakcija potekala, smo uporabili katalizator kositrov oktoat ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$), ki smo ga v vzorce dodajali v različnih količinah in sicer 0,2 mol. %, 0,4 mol. % in 1 mol. %. Pripravili smo 6 vzorcev, pri katerih smo uporabili material PLA 3002D (PLA1) iz laboratorija in PLA P400 (PLA2) plastičnih lončkov. Vsakemu materialu smo dodali določen delež katalizatorja. Pred sintezo smo sestavili reaktorski sistem opremljen s črpalko, ki je služila za doseganje željenega vakuma. Reakcije so potekale pri 260 °C pri tlaku 6 mbar. Kot smo pričakovali, so se težave pojavile pri kristalizaciji laktida v kolenu pri prehodu laktida iz reakcijske bučke v bučko, kjer naj bi laktid kristaliziral. Težave smo reševali s segrevanjem kolena z grelnikom na vroč zrak.

Uspešno so bile izvedene sinteze vzorca 1 s PLA2 in 0,2 mol. % katalizatorja, vzorec 2 s PLA1 in 0,2 mol. % katalizatorja, vzorec 5 s PLA2 in 1 mol. % katalizatorja ter vzorec 6 s PLA1 in 1 mol. % katalizatorja. Vzorec 3 s PLA2 in 0,4 mol. % katalizatorja ter vzorec 4 s PLA1 in 0,4 mol. % katalizatorja pa sta imela težave pri sami sintezi, saj laktid ni kristaliziral v bučki, ampak šele v hladilniku in to kljub intenzivnemu hlajenju bučke z ledom. Produkta nista bila ustrezna in ju je bilo za nadaljno karakterizacijo premalo. Produkt laktida vzorca 1 je bil 7,43 g, kar tudi ni toliko, kot smo pričakovali, saj nam je proti koncu sinteze grelnik prenehal delovati in se je reakcija ustavila. Produkt laktida vzorca 2 je bil 11,62 g, vzorca 5 18,69 g in vzorca 6 17,61 g. Ker so nam omenjene sinteze uspele, lahko potrdimo hipotezo, da smo dobili ustrezen produkt laktida.

Ugotovili smo, da smo pri vzorcih 1 in 2, kjer smo dodali 0,2 mol. % katalizatorja, potrebovali več časa za sintezo laktida kot pri vzorcih 5 in 6, kjer smo uporabili 1 mol. % katalizatorja. To pomeni, da smo potrdili še eno hipotezo in sicer, da bo reakcijski pogoj z višjo vrednostjo katalizatorja bolj ugoden od nižje vrednosti, kar se

tiče časa poteka reakcije. Pogoje temperature nismo spreminjali, saj bi nižja temperatura ustavila nastajanje laktida, pri višji pa bi material degradiral.

Z analizo infrardeče spektroskopije s Fourierjevo transformacijo in oslavljenim popolnim odbojem smo z rezultati absorbiranih infrardečih vrhov določili ustrezna vhodna materiala in nato dobljene produkte laktida. Ugotovili smo, da se vse vrednosti skladne s podatki podanimi v literaturi. Z diferenčno dinamično kalorimetrijo smo določili temperaturo tališča, ki je bila še dodaten pokazatelj ustreznih materialov in dobljenih produktov laktida. PLA ima T_m med 150 °C in 200 °C, dobljeni vrednosti pa sta bili 166,6 °C za PLA1 in 150,9 °C za PLA2. Laktid ima T_m okoli 95 °C, dobljene vrednosti produktov laktid pa so bile 95,9 °C za vzorec 1, 91,1 °C za vzorec 2, 93,6 °C za vzorec 5 in 89,2 °C za vzorec 6. Kljub majhnemu odstopanju pri vzorcu 6 lahko produkt definiramo kot laktid. S termogravimetrično analizo smo hoteli preveriti čistost vhodnih materialov PLA in posledično dobljenih produktov laktida oz. vsebnost nečistoč. Pri vhodnih materialih in produktih laktida vzorca 1 in 2 smo imeli dva razpada, enega pri dušikovi (N_2) drugega pa pri kisikovi (O_2) atmosferi. Pri produktih laktida vzorcev 5 in 6 pa smo imeli pri dušikovi (N_2) atmosferi še en dodaten razpad, kateri bi lahko predstavljal razpad katalizatorja, saj smo v teh dveh vzorcih uporabili največjo količino katalizatorja, 1 mol. %, in med sintezo morda ni v celoti zreagiralo. Lahko bi bile tudi druge nečistoče, ki so se pojavile med shranjevanjem laktida iz bučke v stekleničke.

Glede na vse rezultate lahko komentiramo, da je bila diplomska naloga uspešno opravljena, bi pa lahko opravili še več sintez z več različnimi vzorci in bi neuspele reakcije ponovili. Prav tako bi za dokazano možno kemijsko reciklažo morali dobljen laktid znova sintetizirati in nato okarakterizirati novo sintetizirano PLA. Morda bi ugotovili, da prevelika količina katalizatorja tudi ni najbolj ugodna, saj bi v laktidu ostalo preveč katalizatorja in bi le ta nato vplival na mehanske lastnosti nove PLA.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] [1] A. Walton, J. Blackwell, *Biopolymers*, Academic Press, INC., 1973. https://books.google.si/books?hl=sl&lr=&id=V08fSrBL48oC&oi=fnd&pg=PP1&q=biopolymers&ots=T7S-zWNNZX&sig=z561M_bmCewfTkGWgEn3xNk6ZuY&redir_esc=y#v=onepage&q=biopolymers&f=false.
- [2] A.K. Maša Šprajcar, Petra Horvat, *Biopolimeri in bioplastika*, *Plastice*. 1 (2012) 32. https://www.konopko.si/files/file/Bioplastika-skladna-z-naravo_gradivo-za-sole.pdf.
- [3] M. Annunziata, L. Nastro, G. Cecoro, L. Guida, The use of poly-D, L-lactic acid (PDLLA) devices for bone augmentation techniques: A systematic review, *Molecules*. 22 (2017). <https://doi.org/10.3390/molecules22122214>.
- [4] H. Benninga, *A History of Lactid Acid Making*, Kluwer Academic Publishers, P.O. Box, The Netherlands, 1990. https://www.google.si/books/edition/A_History_of_Lactic_Acid_Making/fdBMcYg_xGYC?hl=sl&gbpv=1.
- [5] P. Acid, G. Li, M. Zhao, F. Xu, B. Yang, X. Li, X. Meng, L. Teng, Synthesis and Biological Application of, *Molecules*. (2020) 1–18.
- [6] Y. Hu, W.A. Daoud, K.K.L. Cheuk, C.S.K. Lin, Newly developed techniques on polycondensation, ring-opening polymerization and polymer modification: Focus on poly(lactic acid), *Materials* (Basel). 9 (2016). <https://doi.org/10.3390/ma9030133>.
- [7] Y. Wu, X. Gao, J. Wu, T. Zhou, T.T. Nguyen, Y. Wang, *Biodegradable Polylactic Acid and Its Composites: Characteristics, Processing, and Sustainable Applications in Sports*, (2023).
- [8] I.A. Ignatyev, W. Thielemans, B. Vander Beke, Recycling of polymers: A review, *ChemSusChem*. 7 (2014) 1579–1593. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300898>.
- [9] H. Jeswani, C. Krüger, M. Russ, M. Horlacher, F. Antony, S. Hann, A. Azapagic, Life cycle environmental impacts of chemical recycling via pyrolysis of mixed plastic waste in comparison with mechanical recycling and energy recovery, *Sci. Total Environ*. 769 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144483>.
- [10] Sustainability, *An Introduction to Advanced Plastic Recycling*, (2022). <https://www.drugplastics.com/an-introduction-to-advanced-plastic-recycling/>.
- [11] P. McKeown, M.D. Jones, The Chemical Recycling of PLA: A Review, *Sustain. Chem*. 1 (2020) 1–22. <https://doi.org/10.3390/suschem1010001>.
- [12] V. Piemonte, S. Sabatini, F. Gironi, Chemical Recycling of PLA: A Great Opportunity Towards the Sustainable Development, *J. Polym. Environ*. (2013) 640–647. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10924-013-0608-9>.
- [13] C. Alberti, S. Enthaler, Depolymerization of End-of-Life Poly(lactide) to Lactide via Zinc-Catalysis, *ChemistrySelect*. 5 (2020) 14759–14763. <https://doi.org/10.1002/slct.202003979>.
- [14] Sigma-Aldrich, 3,6-Dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione, (2023). <https://www.sigmaaldrich.com/SI/en/product/aldrich/303143>.

- [15] E. Capuana, F. Lopresti, M. Ceraulo, V. La Carrubba, Poly-L-Lactic Acid (PLLA)-Based Biomaterials for Regenerative Medicine: A Review on Processing and Applications, *Polymers* (Basel). 14 (2022) 1–29. <https://doi.org/10.3390/polym14061153>.
- [16] A. Natalello, Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy for Glycan Analysis, *Second. Struct. Conform. Stab. Glycosylation a Recomb. Candida Rugosa Lipase Stud. by Fourier-Transform Infrared Spectrosc. Biochem. J.* (2005). https://www.creative-biolabs.com/glycoprotein/fourier-transform-infrared-ftir-spectroscopy-for-glycan-analysis.htm?gclid=CjwKCAjwjYKjBhB5EiwAiFdSfmJ8A0z3zqgrliyOW9AEiwKFxzps1nbj5ICTyzNh31igw3Jwhf1EyxoC99IQAvD_BwE.
- [17] FTPO, Raziskovalno razvojna oprema, (2023). <https://www.ftpo.eu/Raziskovalna-dejavnost/Raziskovalna-oprema>.
- [18] Intertek, Differential Scanning Calorimetry (DSC) Analysis, (2023). <https://www.intertek.com/analysis/dsc/>.
- [19] R. Auriga, Thermogravimetric Analysis (TGA), (2023). <https://aurigaresearch.com/pharmaceutical-testing/thermogravimetric-analysis-tga/>.
- [20] A. Moldovan, S. Cuc, D. Prodan, M. Rusu, D. Popa, A.C. Taut, I. Petean, D. Bomboş, R. Doukeh, O. Nemes, Development and Characterization of Polylactic Acid (PLA)-Based Nanocomposites Used for Food Packaging, *Polymers* (Basel). 15 (2023) 2855. <https://doi.org/10.3390/polym15132855>.
- [21] L. Nikolic, I. Ristic, B. Adnadjevic, V. Nikolic, J. Jovanovic, M. Stankovic, Novel microwave-assisted synthesis of poly(D,L-lactide): The influence of monomer/initiator molar ratio on the product properties, *Sensors*. 10 (2010) 5063–5073. <https://doi.org/10.3390/s100505063>.

SEZNAM SLIK

Slika 1: Delitev biopolimerov [2]	3
Slika 2: Strukturni formuli L-mlečne kisline in D-mlečne kisline [4]	4
Slika 3: Strukturne formule PLLA, PDLLA in PDLA	5
Slika 4: Pridobivanje polimlečne kisline [6]	5
Slika 5: Shema mehanske reciklaže [10]	7
Slika 6: Recikliranje PLA [11]	7
Slika 7: Shema polimerizacije in depolimerizacije PLA [13]	8
Slika 8: Strukturne formule L-laktida, mezo-laktida in D-laktida [15]	9
Slika 9: Reaktorski sistem	13
Slika 10: a) nabiranje laktida v kolenu b) segrevanje z grelnikom na vroč zrak	14
Slika 11: Ostanek materiala	15
Slika 12: Nastali laktid	15
Slika 13: Produkti laktida	16
Slika 14: FTIR spektrometer Perker Elmer, Spectrum 65 [17]	17
Slika 15: Naprava Mettler Toledo DSC 2 [17]	18
Slika 16: Naprava Mettler Toledo TGA/DSC 3+	19
Slika 17: Primerjava spektrov PLA1 in PLA2	22
Slika 18: Primerjava spektrov dobljenih produktov laktida vzorcev 1, 2, 5 in 6	24
Slika 19: Primerjava DSC grafov materialov PLA	25
Slika 20: Primerjava DSC grafov dobljenih produktov laktida za vzorce 1, 2, 5 in 6	25
Slika 21: Drugi razpad dobljenega produkta laktida vzorca 5	27
Slika 22: Drugi razpad dobljenega produkta laktida vzorca 6	27
Slika 23: FTIR spekter PLA1	36
Slika 24: FTIR spekter PLA2	36
Slika 25: FTIR spekter dobljenega produkta laktida iz vzorca 1	37
Slika 26: FTIR spekter dobljenega produkta laktida iz vzorca 2	37
Slika 27: FTIR spekter dobljenega produkta laktida iz vzorca 5	38
Slika 28: FTIR spekter dobljenega produkta laktida iz vzorca 6	38
Slika 29: DSC graf PLA1	39
Slika 30: DSC graf PLA2	39
Slika 31: DSC graf dobljenega produkta laktida iz vzorca 1	40
Slika 32: DSC graf dobljenega produkta laktida iz vzorca 2	40
Slika 33: DSC graf dobljenega produkta laktida iz vzorca 5	41
Slika 34: DSC graf dobljenega produkta laktida iz vzorca 6	41
Slika 35: TGA graf PLA1	42
Slika 36: TGA graf PLA2	42
Slika 37: TGA graf dobljenega produkta laktida iz vzorca 1	43
Slika 38: TGA graf dobljenega produkta laktida iz vzorca 2	43
Slika 39: TGA graf dobljenega produkta laktida iz vzorca 5	44
Slika 40: TGA graf dobljenega produkta laktida iz vzorca 6	44

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Mehanske lastnosti enantiomernih oblik PLA	4
Tabela 2: Delitev recikliranja s primeri	6
Tabela 3: Pripravljeni vzorci	11
Tabela 4: Dobljeni produkti laktida in časi sinteze za posamezne vzorce	20
Tabela 5: Dobljeni IR trakovi za PLA1 in PLA2	21
Tabela 6: Dobljeni IR trakovi za produkte laktida vzorcev 1, 2, 5 in 6	23
Tabela 7: Temperature tališča materialov PLA in dobljenih produktov laktida	25
Tabela 8: Rezultati TGA analize	26

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

n - množina (mol)

m - masa (kg)

M - molska masa (g/mol)

V - volumen (mL)

ρ - gostota (kg/cm³)

c - čistost katalizatorja (%)

T_g - temperatura steklastega prehoda (°C)

T_c - temperatura kristalizacije (°C)

T_m - temperatura tališča (°C)

C_p - specifična toplota (J/g°C)

ΔH_m - entalpija taljenja (J/g)

ΔH_c - entalpija kristalizacije (J/g)

T_d - temperatura razpada materiala (°C)

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

PLA - polimlečna kislina

PLLA - poli(L-)mlečna kislina

PDLA - poli(D-)mlečna kislina

PDLLA - poli(D,L-)mlečna kislina

3D - tridimenzionalno

IR - infrardeče

ATR - oslabljen popolni odboj

FTIR - infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo

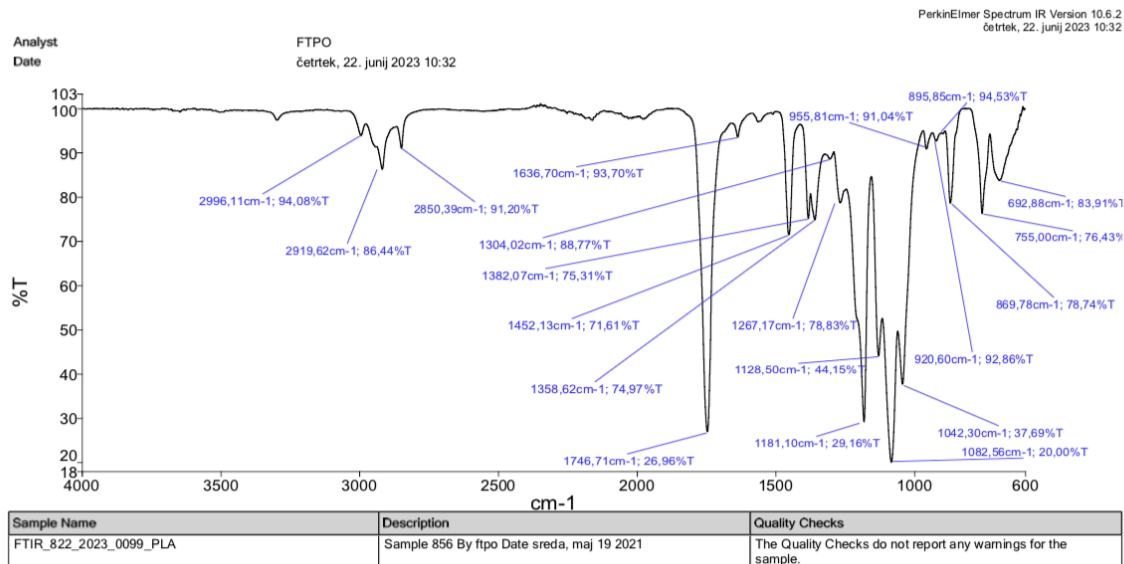
DSC - diferenčna dinamična kalorimetrija

TGA - termogravimetrična analiza

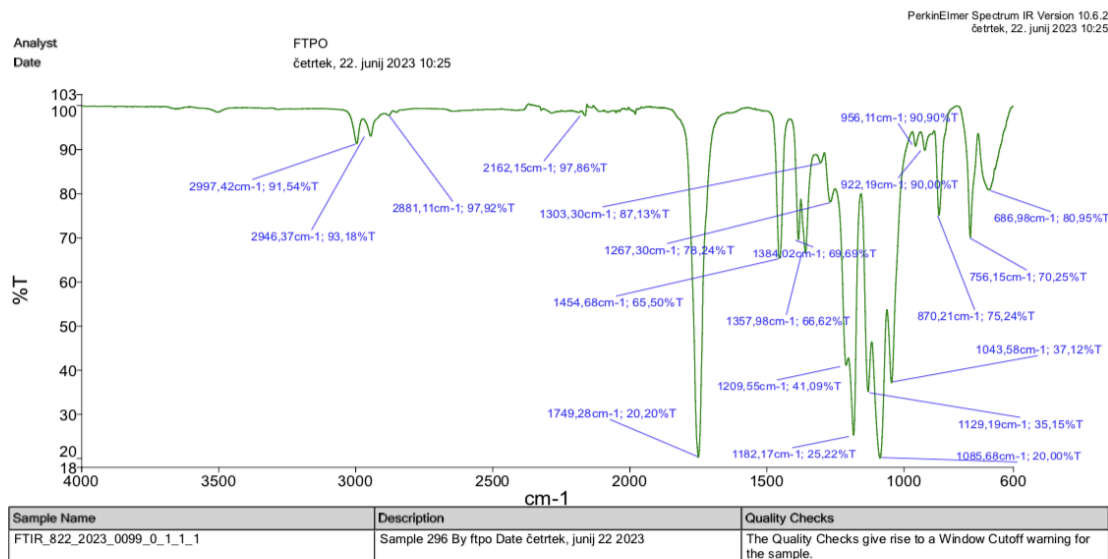
FTPO - Fakulteta za tehnologijo polimerov

PRILOGE

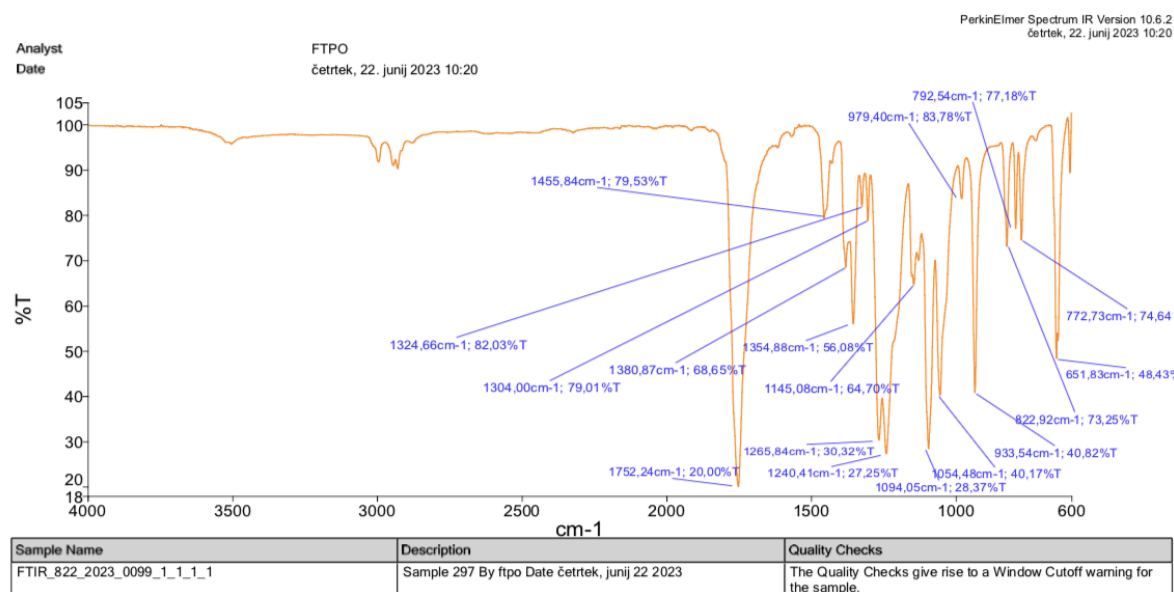
Priloga 1: ATR-FTIR



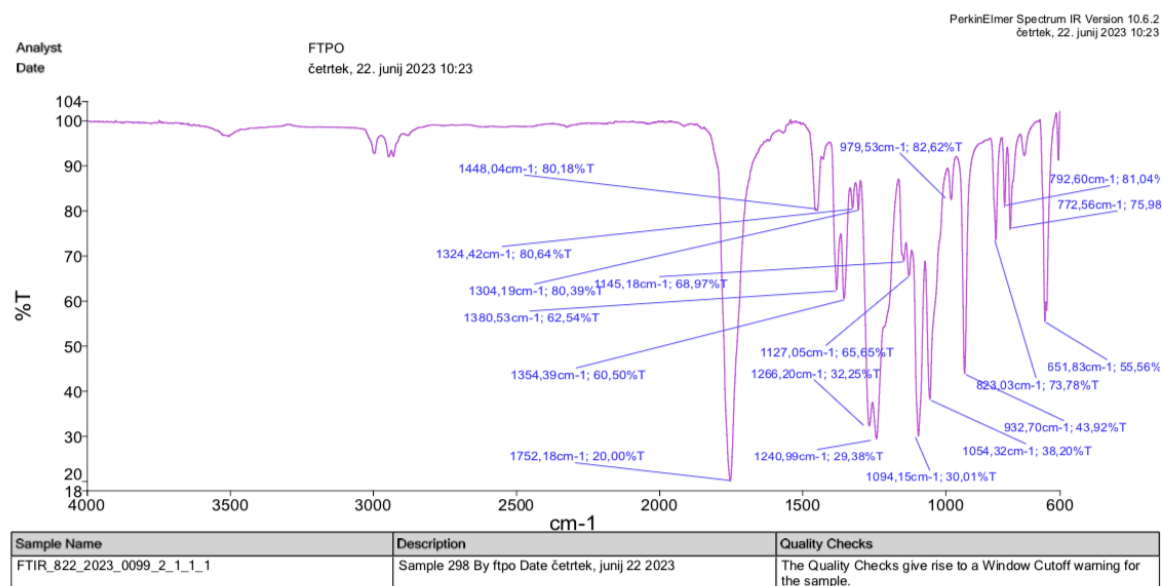
Slika 23: FTIR spekter PLA1



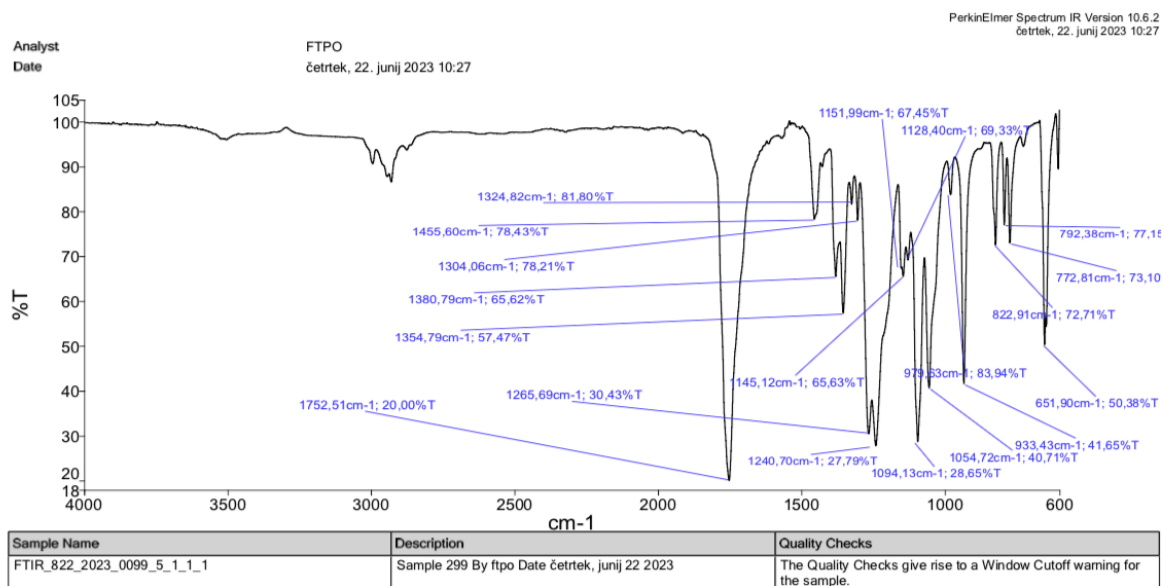
Slika 24: FTIR spekter PLA2



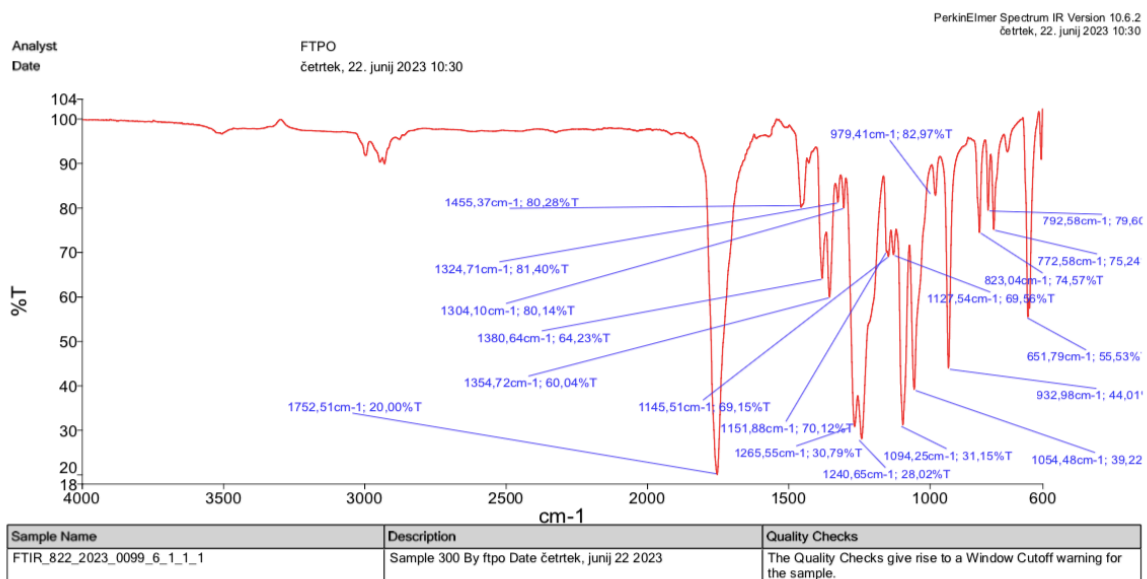
Slika 25: FTIR spekter dobljenega produkta laktida iz vzorca 1



Slika 26: FTIR spekter dobljenega produkta laktida iz vzorca 2

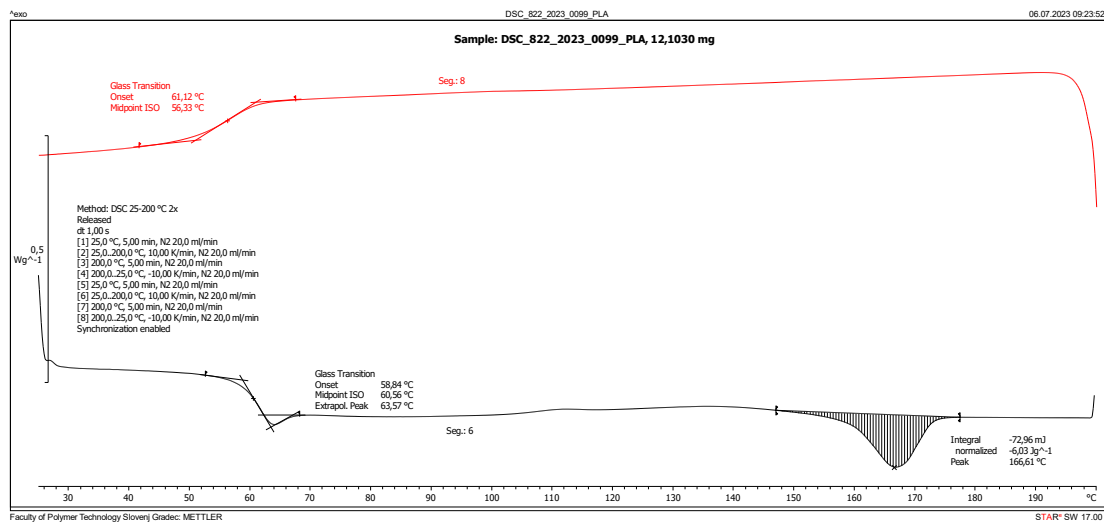


Slika 27: FTIR spekter dobljenega produkta laktida iz vzorca 5

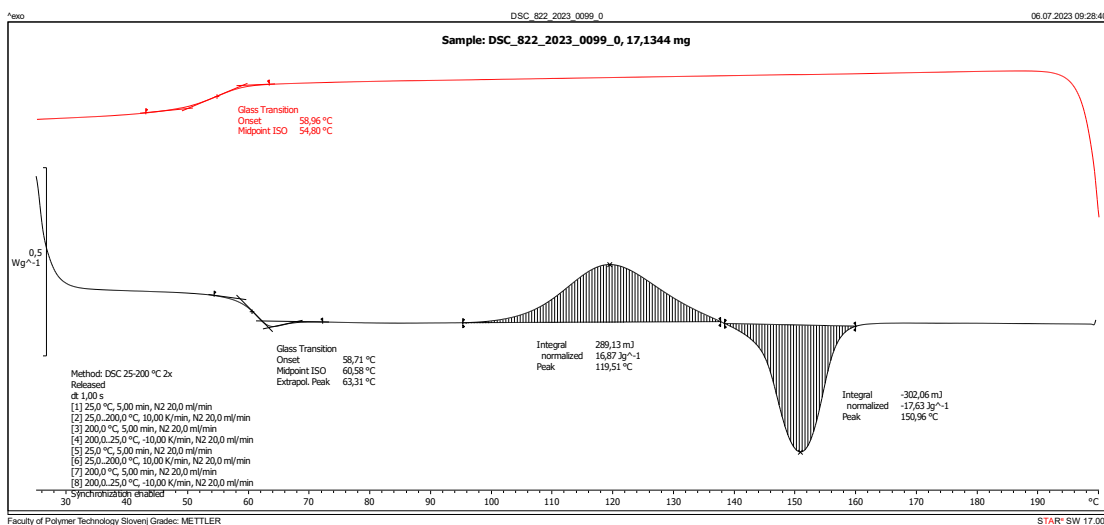


Slika 28: FTIR spekter dobljenega produkta laktida iz vzorca 6

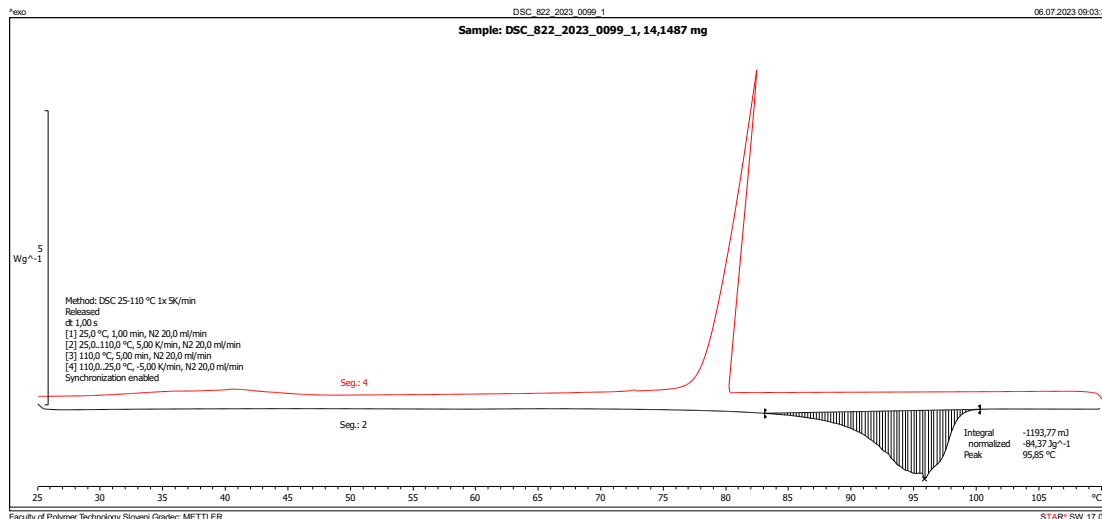
Priloga 2: DSC



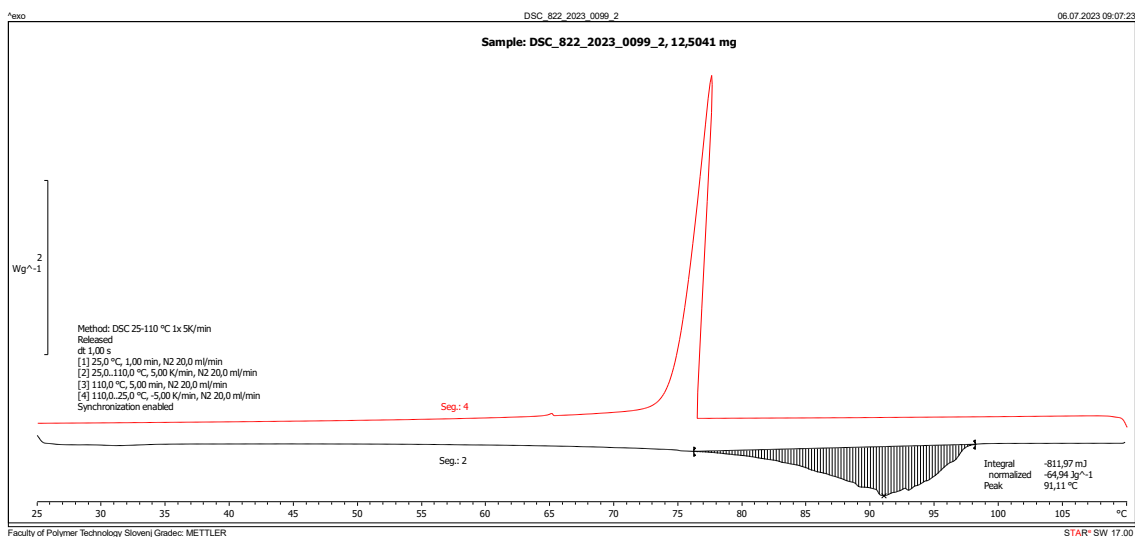
Slika 29: DSC graf PLA1



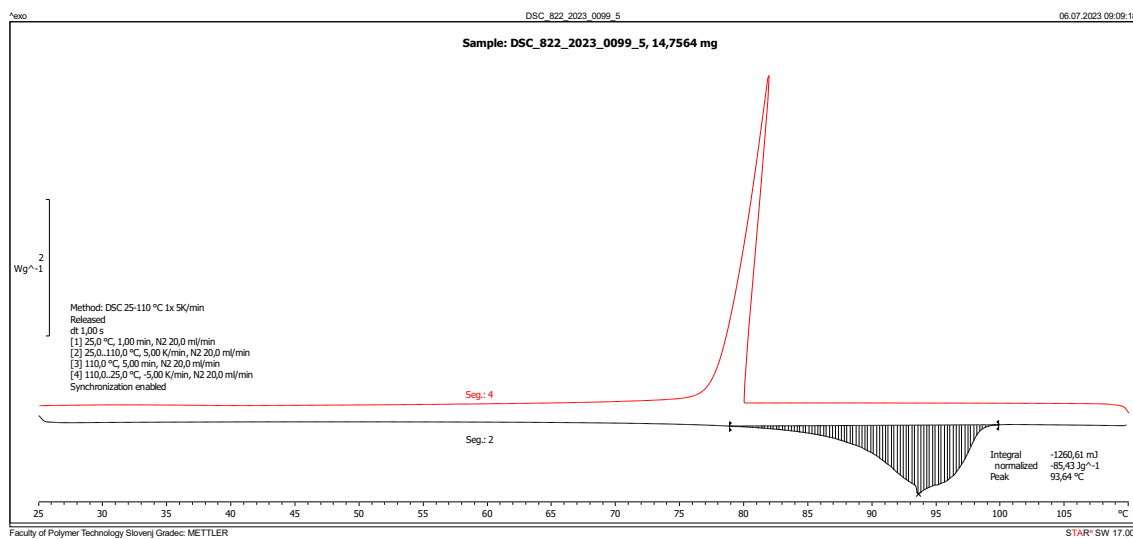
Slika 30: DSC graf PLA2



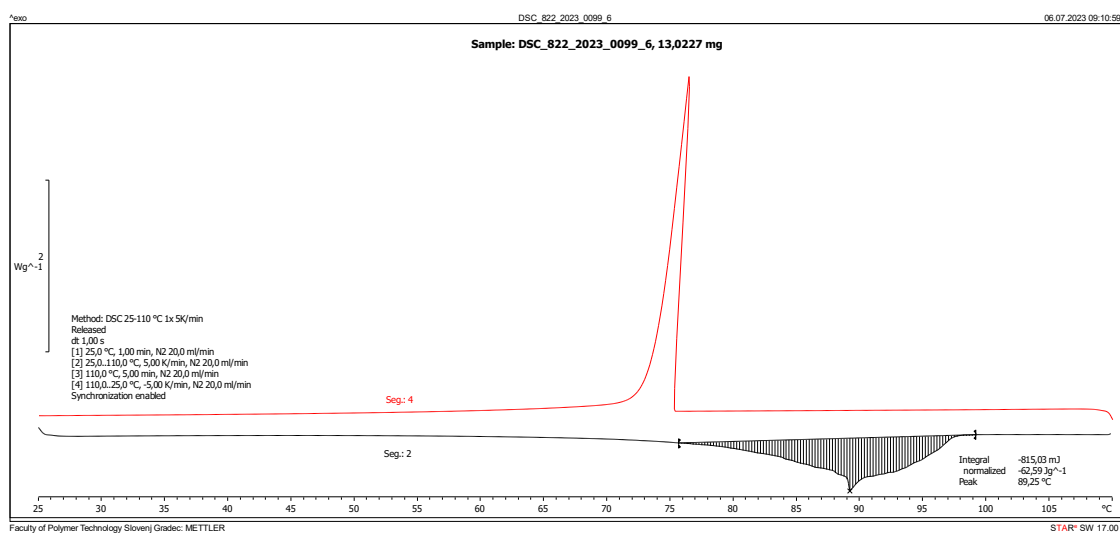
Slika 31: DSC graf dobljenega produkta laktida iz vzorca 1



Slika 32: DSC graf dobljenega produkta laktida iz vzorca 2

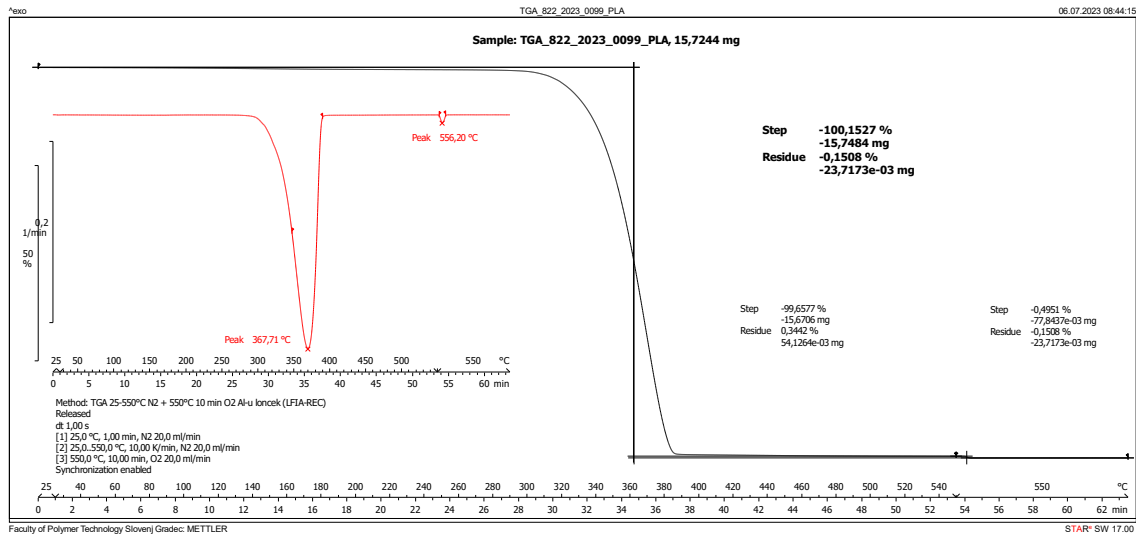


Slika 33: DSC graf dobljenega produkta laktida iz vzorca 5

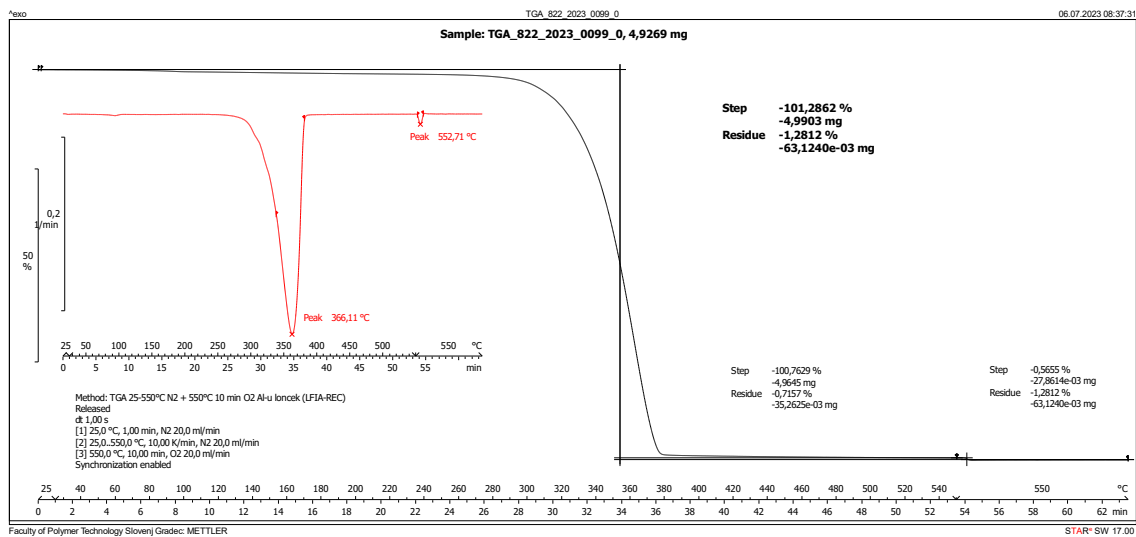


Slika 34: DSC graf dobljenega produkta laktida iz vzorca 6

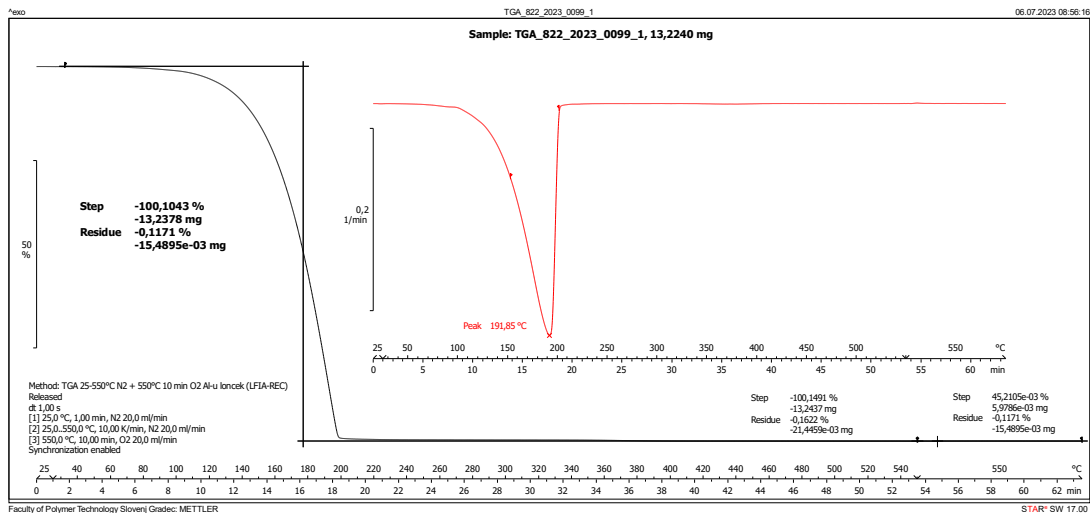
Priloga 3: TGA



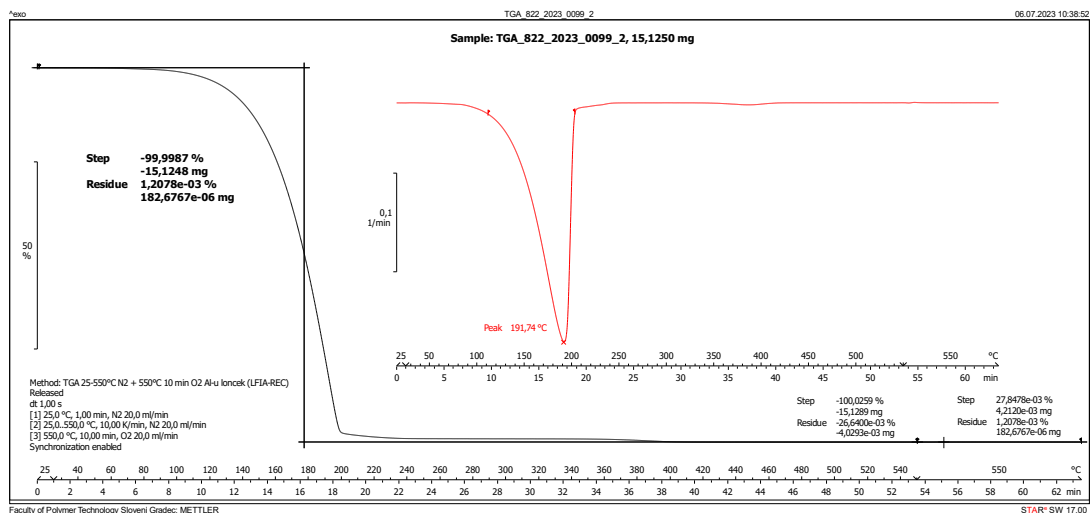
Slika 35: TGA graf PLA1



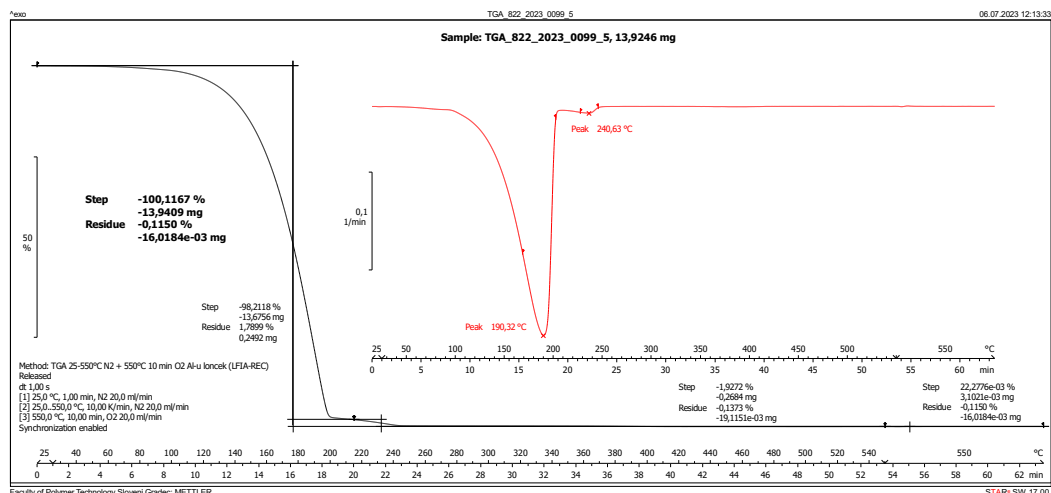
Slika 36: TGA graf PLA2



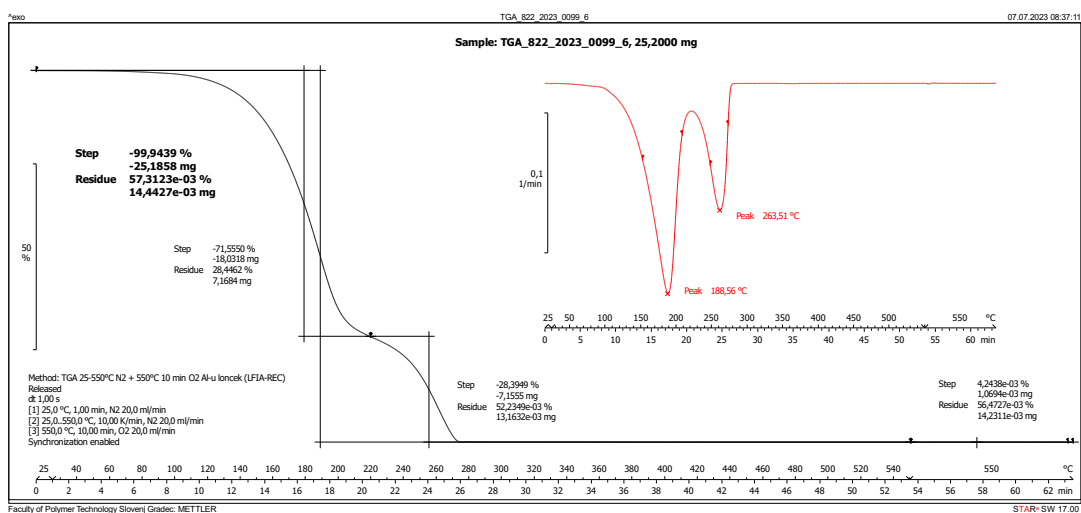
Slika 37: TGA graf dobljenega produkta laktida iz vzorca 1



Slika 38: TGA graf dobljenega produkta laktida iz vzorca 2



Slika 39: TGA graf dobljenega produkta laktida iz vzorca 5



Slika 40: TGA graf dobljenega produkta laktida iz vzorca 6