

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Špela KRIVIC

**KEMIJSKO RECIKLIRANJE POLIMLEČNE
KISLINE S HIDROLIZO**

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, junij 2025

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

KEMIJSKO RECIKLIRANJE POLIMLEČNE KISLINE S HIDROLIZO

Diplomsko delo

Študentka:

Špela KRIVIC

Študijski program:

Tehnologija polimerov

Mentorica:

izr. prof. dr. Irena PULKO

Somentorica:

doc. dr. Kaja KUPNIK

Slovenj Gradec, junij 2025

IZJAVA

Podpisana Špela Krivic 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, 3.7.2025

Podpis: _____

ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujem svoji mentorici izr. prof. dr. Ireni Pulko za strokovno pomoč pri izdelavi diplomskega dela in somentorici doc. dr. Kaji Kupnik za strokovno podporo in usmerjanje. Zahvaljujem se tudi laborantki Luciji Kotnik za pomoč pri opravljanju laboratorijskih vaj.

Posebne zahvale grede tudi moji družini, fantu in prijateljem, ki so mi pri pisanju diplomskega dela nudili spodbudo in podporo.

POVZETEK

Kemijsko recikliranje polimlečne kisline s hidrolizo

Pri kemijskem recikliranju depolimeriziramo polimere in tako dobimo začetne monomere ali druge spojine, ki jih lahko pretvorimo v materiale z dodano vrednostjo. Polimlečna kislina je bioosnovan polimer, katerega glavna sestavina je mlečna kislina, ki se pridobiva s fermentacijo iz obnovljivih surovin. Polimer je komercialno dostopen in se proizvaja v velikem obsegu. S kemijskim recikliranjem PLA bi pridobili dragocene kemikalije in s tem pristopom zagotovili učinkovito rešitev za probleme ravnanja s polimernimi materiali po koncu njihove uporabe. V okviru diplomske naloge smo preučevali vpliv različnih katalizatorjev na depolimerizacijo PLA. Ugotovili smo, da vrsta in količina katalizatorja vplivata na čas in kakovost depolimerizacije PLA. Pri tem smo uporabili katalizator heksadecil trimetilamonijev bromid koncentracij 5, 10, 20 in 40 % ter katalizator kositrov(II) oktanoat koncentracije 10 %.

Ključne besede:

kemijsko recikliranje, depolimerizacija, polimer, polimlečna kislina, mlečna kislina.

SUMMARY

Chemical Recycling of Polylactic Acid by Hydrolysis

In chemical recycling, polymers are depolymerized to give starting monomers or other compounds that can be converted into value-added materials. Polylactic acid is a bio-based polymer whose main component is lactic acid which is obtained by fermentation from renewable raw materials. The polymer is commercially available and is produced on a large scale. The chemical recycling of PLA would yield valuable chemicals and this approach would provide an effective solution to the problems of end-of-life management of polymeric materials. In the framework of the thesis, the influence of different catalysts on the depolymerization of PLA was investigated. We ascertained that the type and amount of catalyst influence the time and quality of PLA depolymerization. The catalyst used was hexadecyl trimethylammonium bromide at concentrations of 5, 10, 20 and 40 % and tin(II) octanoate at 10 %.

Keywords:

chemical recycling, depolymerization, polymer, polylactic acid, lactic acid.

KAZALO VSEBINE

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | UVOD | 1 |
| 1.1 | Opis področja | 1 |
| 1.2 | Namen diplomskega dela | 2 |
| 1.3 | Cilji diplomskega dela | 2 |
| 1.4 | Hipoteze diplomskega dela | 2 |
| 1.5 | Omejitve diplomskega dela | 2 |
| 1.6 | Predvidene metode dela diplomskega dela | 2 |
| 2 | TEORETIČNI DEL | 3 |
| 2.1 | PLA | 3 |
| 2.2 | Mlečna kislina | 3 |
| 2.3 | Sinteza polimlečne kisline | 4 |
| 2.3.1 | Neposredna polikondenzacija | 5 |
| 2.3.2 | Azeotropna dehidrativna polikondenzacija | 5 |
| 2.3.3 | Polimerizacija z odpiranjem obroča | 5 |
| 2.4 | Prednosti in slabosti PLA | 8 |
| 2.4.1 | Prednosti | 8 |
| 2.4.2 | Slabosti | 9 |
| 2.5 | Kemijsko recikliranje | 9 |
| 2.6 | Kemijsko recikliranje PLA s hidrolizo | 9 |
| 2.6.1 | Mehanizem razgradnje | 10 |
| 2.6.2 | Parametri za hidrolizno razgradnjo | 11 |
| 3 | EKSPERIMENTALNI DEL | 12 |
| 3.1 | Uporabljeni material | 12 |
| 3.2 | Priprava vzorcev | 12 |
| 3.3 | Postopek dela | 13 |
| 3.3.1 | Depolimerizacija PLA | 13 |
| 3.3.2 | Izolacija produkta | 14 |
| 3.4 | Karakterizacija produktov | 14 |
| 3.4.1 | Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC) | 14 |
| 3.4.2 | Termogravimetrična analiza (TGA) | 15 |
| 3.4.3 | Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR) | 16 |
| 3.4.4 | Rotacijski uparjalnik | 16 |
| 4 | REZULTATI IN DISKUSIJA | 18 |
| 4.1 | Vpliv koncentracije NaOH na hitrost depolimerizacije PLA | 18 |
| 4.2 | Vpliv vrste katalizatorja na hitrost depolimerizacije PLA | 18 |
| 4.3 | Vpliv koncentracije katalizatorja na depolimerizacijo PLA | 18 |
| 4.4 | Vpliv debeline delcev PLA na depolimerizacijo PLA | 19 |
| 4.5 | Analiza učinkovitosti razgradnje PLA pri različnih eksperimentalnih pogojih | 19 |
| 4.6 | Učinkovitost izolacije mlečne kisline z uporabo rotacijskega uparjalnika | 22 |
| 4.7 | Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC) | 23 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4.8 | Termogravimetrična analiza (TGA) | 23 |
| 4.9 | Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR) | 24 |
| 5 | SKLEP | 29 |
| | SEZNAM LITERATURE IN VIROV | 30 |
| | SEZNAM SLIK | 32 |
| | SEZNAM TABEL | 33 |
| | SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV | 34 |
| | SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC | 35 |

1 UVOD

1.1 Opis področja

Polimeri so zaradi svoje nizke cene in teže ter dobrih lastnosti postali pomembni v vsakdanjem življenju. Imajo številne prednosti v primerjavi z drugimi materiali, vendar sta njihova široka industrijska proizvodnja in uporaba povzročili veliko onesnaženost okolja zaradi neustreznega rokovanja z njimi, ko izdelek iz polimernega materiala postane odpadek. Glavne metode recikliranja polimernih odpadkov se delijo na mehansko, energijsko in kemijsko recikliranje. Pri mehanskem recikliranju, ki predstavlja tradicionalen način recikliranja, je težava v tem, da se med recikliranjem poslabšajo mehanske lastnosti materiala. Pri energijskem recikliranju se polimeri sežgejo za pridobivanje toplote ali električne energije, vendar pri tem nastaja problem emisij ogljikovega dioksida in nevarnih snovi. Alternativno mehanskemu in energijskemu recikliranju predstavlja kemijsko recikliranje, saj pri tem z depolimerizacijo dobimo začetne monomere ali pa polimerne odpadke pretvorimo v druge materiale z dodano vrednostjo [1, 2].

Polimlečna kislina (PLA) je primer bioosnovanega polimera. Glavna sestavina je mlečna kislina (LA), ki se lahko pridobiva s fermentacijo iz obnovljivih surovin, kot so kmetijske rastline in odpadni sladkorji. Zaradi svojih lastnosti je PLA uporaben za embalažo za živila in biomedicinske vsadke. PLA je komercialno dostopen polimer, ki se proizvaja v večjem obsegu. Kljub svoji bioosnovanosti in biorazgradljivosti, neustrezno ravnanje z njim povzroča onesnaževanje okolja. PLA se namreč ustrezno hitro razgradi zgolj pod nadzorovanimi industrijskimi pogoji recikliranja, pri čemer v največji meri nastaneta ogljikov dioksid in voda. S kemijskim recikliranjem PLA bi tako pridobili dragocene kemikalije, ki se pri kompostiranju izgubijo v obliki toplogrednega plina – ogljikovega dioksida. Tako lahko s kemijskim recikliranjem učinkovito spremenimo konvencionalni »linearni način gospodarjenja s polimernimi materiali« v »krožni način gospodarjenja s polimernimi materiali«. S tem pristopom se zagotovi učinkovito rešitev za problematiko ravnanja s polimernimi materiali po koncu njihove uporabe [1, 3].

Zaradi problema plastike v okolju je tudi več raziskav, usmerjenih v raziskovanje in odkrivanje postopkov kemijske reciklaže polimerov za ponovno uporabo ter s tem vzpostavitev krožnega gospodarstva. Zato želimo kemijsko recikliranje PLA bolje preučiti in predstaviti v diplomskem delu.

1.2 Namen diplomskega dela

Na temo kemijskega recikliranja PLA so bile opravljene že različne študije. V okviru diplomske naloge bomo proučili vpliv katalizatorja kositrovega oktanoata in heksadeciltrimetilamonijevega bromida na depolimerizacijo PLA.

1.3 Cilji diplomskega dela

Glavni cilj dela je ugotoviti, kako vrsta uporabljenega katalizatorja in reakcijski pogoji (povišana temperatura, mikrovalovi, čas trajanja reakcije) vplivajo na depolimerizacijo PLA.

Sprotni cilji dela so ugotoviti, kakšen je vpliv:

- vrste in koncentracije katalizatorja in
- temperature in časa na depolimerizacijo PLA.

1.4 Hipoteze diplomskega dela

Predpostavili smo, da ima koncentracija katalizatorja velik vpliv na hitrost kemijskega recikliranja PLA. Ocenili smo, da je bilo koncentracijo katalizatorja smiselno povečevati zgolj do določene stopnje, ki smo jo v okviru diplomske naloge poskusili določiti. V okviru diplomske naloge smo poskusili določiti minimalno potrebno količino katalizatorja, ki zagotavlja dovolj hitro depolimerizacijo.

1.5 Omejitve diplomskega dela

Pri delu smo imeli težave pri depolimerizaciji PLA v LA zaradi stranskih reakcij, saj te omejujejo pridobitev čiste LA. Težave smo imeli tudi pri čiščenju produkta in izolaciji mlečne kisline.

1.6 Predvidene metode dela diplomskega dela

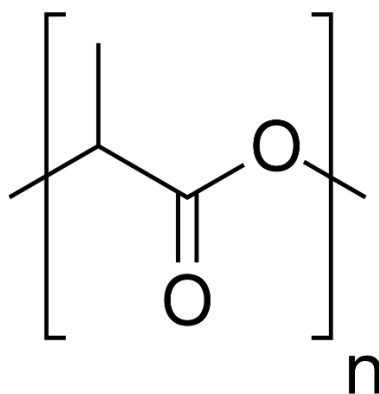
Diplomska naloga je sestavljena iz teoretičnega in eksperimentalnega dela, v okviru katerega smo:

- zbirali, pregledali in študirali smo literaturo s področja kemijske reciklaže PLA s hidrolizo;
- izvedli smo kemijsko reciklažo PLA s hidrolizo;
- izvedli smo kemijsko karakterizacijo in ovrednotili pridobljene rezultate.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 PLA

Polimlečna kislina (PLA) je bioosnovan polimer, ki je bil v zadnjih 20 letih deležen velike pozornosti na akademskem in industrijskem področju. V primerjavi s plastiko na osnovi nafte je PLA trenutno dražji zaradi višjih proizvodnih stroškov. Proizvodni stroški so vezani na fermentacijo in čiščenje LA in predstavljajo približno 50 % vseh stroškov. Zaradi svojih lastnosti je PLA uporaben v embalažni industriji. PLA velja za biokompatibilnega in se uporablja za biomedicinske vsadke, kot so stenti. Polimer je komercialno dostopen in se proizvaja v večjem obsegu. PLA ima steklasti prehod pri temperaturi 60-65 °C in temperaturo taljenja pri 130-180 °C. Toplotno odporen PLA lahko prenese temperature do 110 °C. Čeprav je material podoben PET glede natezne trdnosti in modula elastičnosti, je polimerni material zelo krhek in ima manj kot 10 % raztezek ob pretrgu. PLA je sijoč in prozoren, stabilen pri nizkih temperaturah ter ima nizko prepustnost za kisik in vodo. Zaradi teh lastnosti je PLA primeren za izdelavo raznih folij, plastenk in kozarčkov. Lastnosti PLA niso konstantne, vendar se spreminjajo s spremembami vsebnosti D-oblike in molske mase. Pri povečanju molske mase PLA se kristaliničnost zmanjša zaradi nastanka dolge polimerne verige. Zaradi prepletenosti in dolžine verige se natezna trdnost in strižna viskoznost povečata. Polkristaliničnost in amorfna struktura je odvisna od razmerja med vsebnostjo D- in L-oblike. Povečanje D-oblike povzroči zmanjšanje stopnje kristaliničnosti, kar pa povzroči znižanje tališča. Ponavljajoča enota PLA je prikazana na sliki 1 [1, 3, 4].

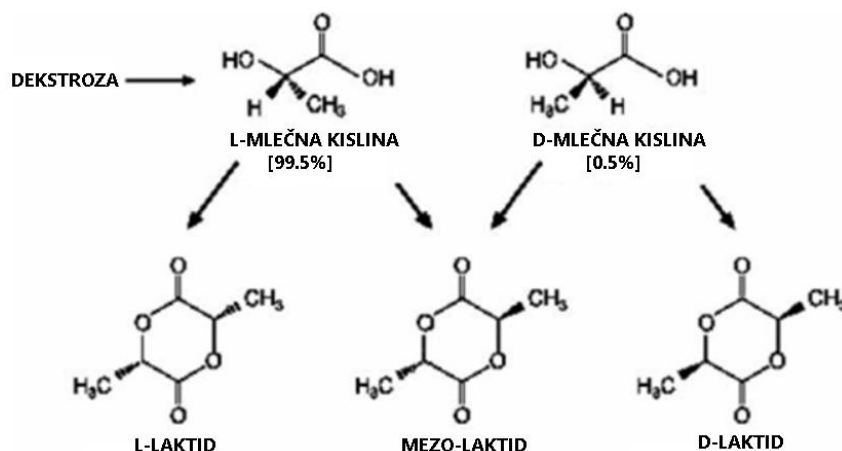


Slika 1: Ponavljajoča enota PLA [3]

2.2 Mlečna kislina

Mlečna kislina ali 2-hidroksipropanojska kislina je monomer, ki se uporablja za sintezo PLA in je najpreprostejša hidroksi kislina z asimetričnim ogljikovim atomom. Monomer se sintetizira z bakterijsko fermentacijo ogljikovih hidratov, npr. koruze, vendar se pri uporabi koruze pojavijo težave, kot so potencialna omejitev proizvodnje koruze in njena cena. LA obstaja v dveh optično aktivnih oblikah: L- in D - oblika. Laktid je ciklični dimer LA in ima možne tri oblike: L-laktid (LLA), ki vsebuje dve L-laktidni enoti, D-laktid

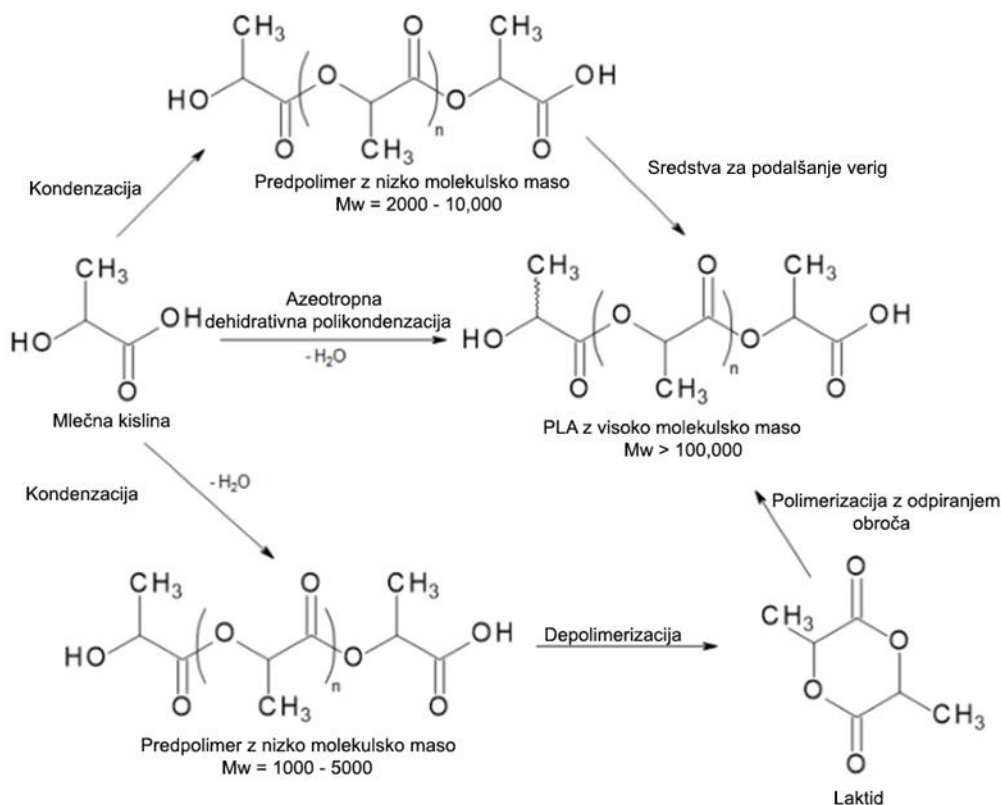
(DLA), ki vsebuje dve D-laktilni enoti, in mezo-laktid (MLA), ki vsebuje eno L-laktilno in eno D-laktilno enoto. Možne oblike LA so prikazane na sliki 2 [5 - 7].



Slika 2: Trije različni laktidi [7]

2.3 Sinteza polimlečne kisline

Za pridobivanje PLA so znani trije načini: kondenzacija LA, azeotropna dehidrativna kondenzacija LA in polimerizacija z odpiranjem obroča (ROP-ang. Ring opening polymerisation). Načini sinteze PLA so prikazani na sliki 3 [8].



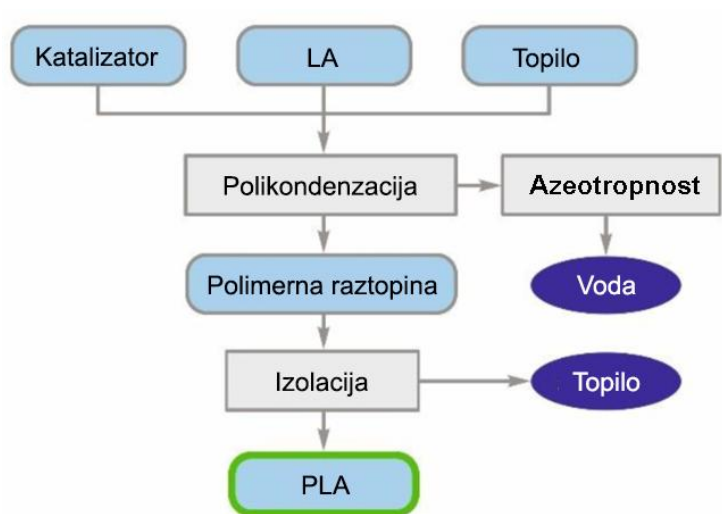
Slika 3: Postopki sinteze PLA [8]

2.3.1 Neposredna polikondenzacija

Pri neposredni polikondenzaciji se mlečna kislina dehidrira v oligomere, ki naprej polimerizirajo v PLA. Med procesom je ključnega pomena učinkovita dehidracija, saj lahko prisotnost vlage povzroči degradacijo oziroma razgradnjo polimernih molekul. V zadnji fazi polimerizacije je odstranjevanje vode, ki nastaja pri kondenzaciji LA, zahtevno zaradi difuzije vlage v zelo viskozni polimerni talini. Preostala voda, ujeta v talini, omejuje doseganje visoke molekulske mase in željenih lastnosti PLA. Zaradi teh tehnoloških omejitev se postopek neposredne polikondenzacije redko uporablja [8].

2.3.2 Azeotropna dehidrativna polikondenzacija

Učinkovito odstranjevanje nastale vode predstavlja ključen izziv pri postopku neposredne polikondenzacije LA. Podjetje Mitsui Chemicals Co. (Tokoy, Japonska) je leta 1995 uspešno implementiralo metodo azeotropne dehidrativne polikondenzacije. Ta inovativni pristop omogoča sintezo PLA z visoko molekularno maso brez uporabe podaljševal verig ali aditivov, vendar zahteva dolgotrajne reakcijske čase. Azeotropna dehidrativna polikondenzacija, prikazana na sliki 4, uporablja topila z visokim vreliščem, zaradi česar je postopek energetsko zahteven in ni ekološko privlačen [8].



Slika 4: Azeotropna kondenzacija [8]

2.3.3 Polimerizacija z odpiranjem obroča

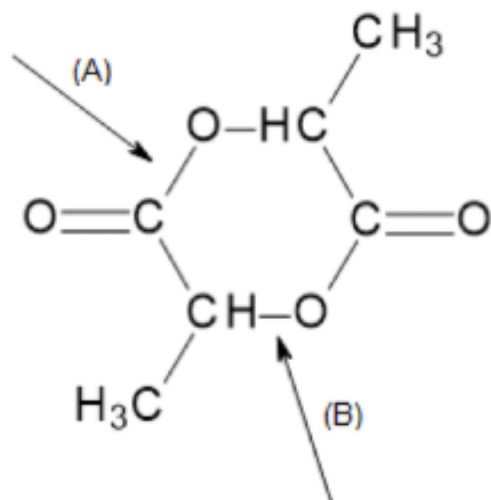
Polimerizacija z odpiranjem obroča je verižna reakcija pri kateri lahko reaktivni center (ionski, kationski ali radikalni) odpre obroč cikličnega monomera in tvori polimerne verige. V splošnem jo razdelimo na tri glavne korake [9]:

- iniciacijo, pri čemer nastane aktivni center, ki sproži začetek polimerizacije,
- propagacijo, kjer pride do rasti polimerne verige z zaporednim dodajanjem monomernih enot na njen aktivni konec in

- terminacijo, ki vključuje reakcijo na aktivnem koncu, s čimer se polimerizacija zaključi.

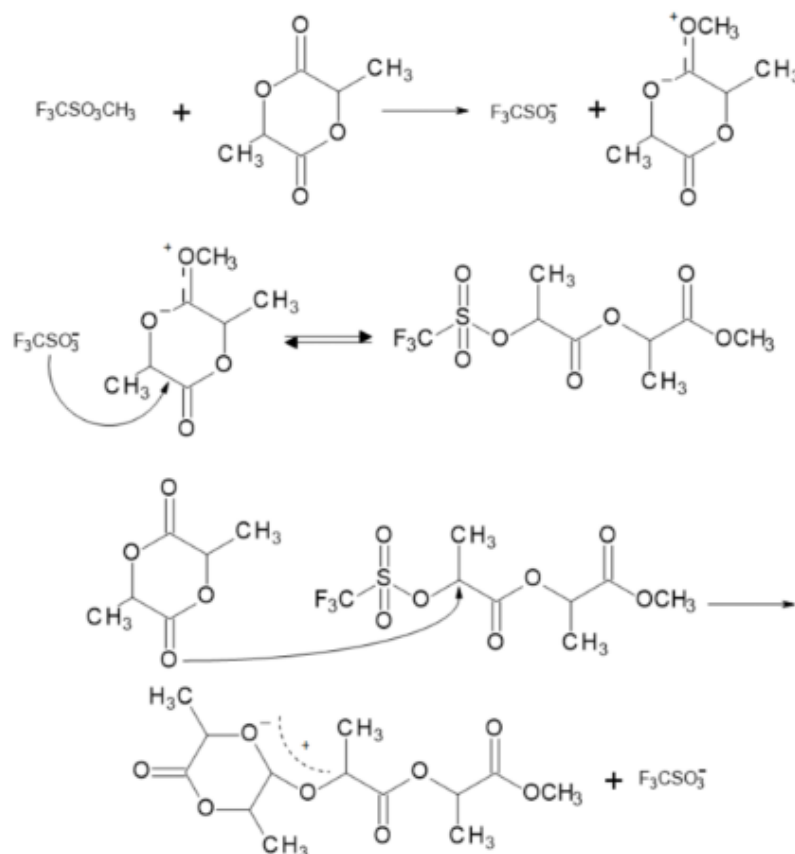
ROP je katalizirana metoda pretvorbe laktida, cikličnega dimera LA, v PLA. Proces poteka v več fazah: LA se najprej dehidrira in polikondenzira v oligomere pri visoki temperaturi in v vakuumu, ki odstrani vodo. Nato se s katalitično depolimerizacijo teh kratkih verig PLA pod znižanim tlakom pridobi laktid. Za doseganje optimalnih lastnosti končnega produkta je ključno odstranjevanje nečistoč iz laktida. Iz optično čiste L- in D-oblike laktida je potrebno odstraniti mezo-laktid, LA in ostalo vodo, kar se lahko izvede s kristalizacijo ali destilacijo. Prečiščeni laktid se nato z mehanizmom polimerizacije z odpiranjem obroča polimerizira v PLA pri skrbno nadzorovanih temperaturnih pogojih oz. pri temperaturi, ki presega tališče laktida, vendar ne dosega temperature termične razgradnje. Iz PLA je potrebno odstraniti nezreagiran laktid (približno 5 %) [8].

Poznamo tri mehanizme polimerizacije z odpiranjem obroča: kationski, anionski in koordinacijski. Razlika med njimi je mesto odpiranja laktidnega obroča, ki je odvisno od uporabljenega iniciatorja polimerizacije. Cepitev lahko poteka na dveh mestih – med kisikom in ogljikom acilne skupine atomov (A) ali pa med kisikom in ogljikom alkilne skupine atomov (B). Mesta cepitve vezi so prikazana na sliki 5 [8].



Slika 5: Mesta cepitve vezi [8]

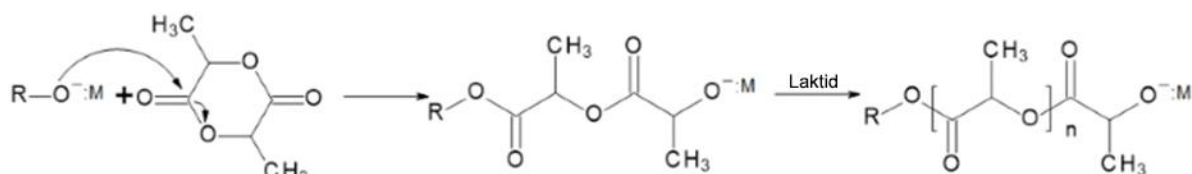
Na sliki 6 je prikazan kationski mehanizem ROP za PLA. Mehanizem je sestavljen iz prekinitve alkil-kisikove vezi v obroču laktida. Proces polimerizacije se začne s pozitivno nabitim laktidnim obročem. Ta se odpre na alkil-kisikovi vezi preko napada nukleofilnega aniona trifluorometanesulfonata (triflat) po mehanizmu dvomolekularne nukleofilne substitucije (S_N2). Nastala triflatova končna skupina se nato ponovno združi po mehanizmu S_N2 z drugo molekulo laktida, pri čemer nastane pozitivno nabit odprt laktid. V nadaljevanju prihaja do propagacije, ko triflatni anion ponovno odpre nabiti laktid, in tako omogoča nadaljnjo rast polimerne verige [8].



Slika 6: Kationski mehanizem ROP [8]

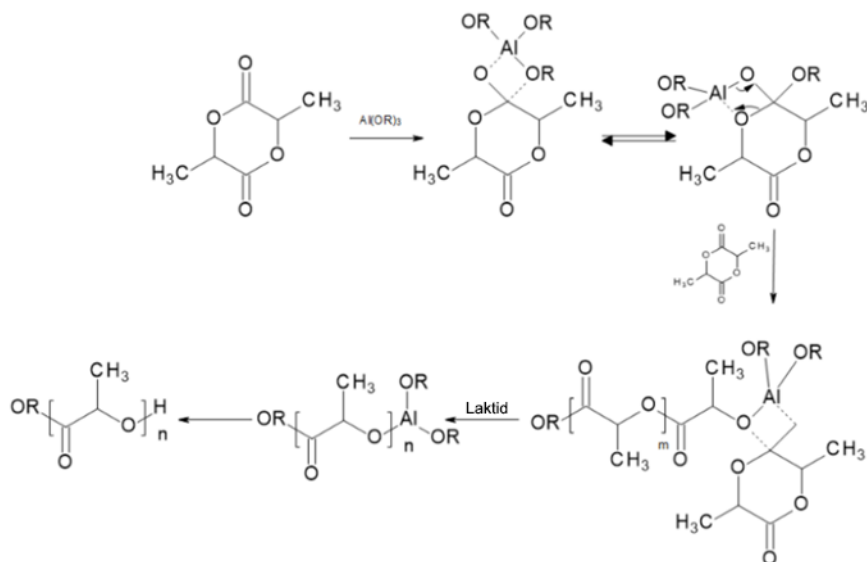
Ker na vsaki stopnji rasti polimerne verige pride do dodatka monomera na njegovem C atomu, ki je nosilec kiralnosti, lahko pri kationskem mehanizmu pride do racemizacije (pretvorbe optično aktivne spojine v racemno obliko s toploto ali reakcijo). Tako se pridobi polimer z nizko molekulsko maso. Zaradi pomanjkanja nadzora nad stereokemijo ter posledično nizke molekulske mase končnega produkta se ta metoda ne uporablja v industrijskem obsegu [8].

Na sliki 7 je prikazan anionski mehanizem ROP. V anionskem mehanizmu se kot iniciatorji procesa uporabljajo alkoksidi alkalijskih kovin. Med procesom rasti polimerne verige se z napadom razcepi vez med acilno skupino in kisikom. V nastalih makromolekulah PLA ima kisikov atom alkoxidne končne skupine negativen naboj. Zato se konfiguracija kiralnih centrov ne more spremeniti. Anionski mehanizem z uporabo alkoksida alkalijskih kovin se prednostno izbira za sintezo PLA, ker omogoča hitro, čisto in učinkovito proizvodnjo PLA z visoko molsko maso [8].



Slika 7: Anionski mehanizem ROP [8]

Koordinacijski mehanizem ROP je prikazan na sliki 8. V koordinacijskem mehanizmu se iniciator po predhodnem cepljenju vezi med acilom in kisikom združi z laktidom. Pri tem procesu se kot iniciator uporabljajo alkoksidi ali karboksilati. V industriji se kot koordinativni iniciator uporablja kositrov(II) 2-etilheksanoat [8].



Slika 8: Koordinacijski mehanizem ROP [8]

2.4 Prednosti in slabosti PLA

2.4.1 Prednosti

Proizvodnja [10]:

- polimer je izdelan iz obnovljivih surovin;
- v primerjavi s plastiko na osnovi fosilov ima manjši ogljični odtis;
- za proizvodnjo je potrebna manjša količina energije, zaradi česar nastane manj toplogrednih plinov kot pri proizvodnji plastike na osnovi fosilnih virov;
- CO₂, ki nastane med proizvodnjo, absorbirajo rastline.

Material [10]:

- polimer ima nižje tališče kot plastika na osnovi fosilnih virov, zato je PLA enostavnejši za obdelavo, medtem ko je za preoblikovanje potrebna manjša količina energije;
- PLA je ena najbolj uporabljenih polimernih materiala pri 3D tiskanju, saj je cenovno ugoden, enostaven za tiskanje in ne oddaja škodljivih hlapnih organskih spojin.

Ob koncu življenjske dobe [10]:

- PLA je kompostirna;
- pri sežiganju oddaja manj strupenih hlapov kot plastika na osnovi fosilnih virov;
- pri uporabi v živilski embalaži ne pride do kontaminacije vsebine;
- v primeru biomedicinske uporabe se PLA razgradi v netoksično LA [10].

2.4.2 Slabosti

Proizvodnja [10]:

- PLA je dražja od plastike na osnovi fosilnih virov;
- prva generacija za proizvodnjo PLA je uporabljala vire, ki se lahko uporabijo za hrano;
- pri proizvodnji PLA iz virov za hrano je potrebno paziti, da se za vire za hrano ni pretirano uporabljalo gnojil.

Material [10]:

- zaradi nizkega tališča PLA ni primeren za uporabo pri visokih temperaturah;
- ima večjo prepustnost kot drugi materiali, zaradi česar se lahko hrana hitreje pokvari;
- PLA ni primeren za aplikacije, pri katerih sta trdota in odpornost na udarce ključnega pomena.

Ob koncu življenjske dobe [10]:

- kompostiranje zahteva ustrezne industrijske pogoje (nad 55 °C), sicer razgradnja ni učinkovita;
- PLA je potrebno ločiti od ostalih vrst plastike, saj lahko že majhen delež PLA precej poslabša lastnosti recikliranega polimernega materiala.

2.5 Kemijsko recikliranje

Ob koncu življenjskega polimernega materiala so na voljo različni postopki za recikliranje polimerov. Z ekološkega vidika ni mogoče najti prepričljive optimalne rešitve za recikliranje, saj vsi postopki recikliranja porabljajo energijo in surovine. Recikliranje materialov lahko opišemo kot ponovno uporabo polimernih materialov kot surovine za polimere. Pri tem se kemična struktura ne spremeni. Za ta namen so primerni predvsem čisti odpadki, pridobljeni med proizvodnjo in predelavo polimerov [11].

Kemijsko recikliranje se razume kot pretvorba polimernih materialov v nizkomolekularne produkte, ki se lahko ponovno uporabijo kot surovine za proizvodnjo visokokakovostnih kemičnih produktov. Prednost kemijskega recikliranja je možnost uporabe mešanih in/ali umazanih odpadnih materialov. Pri tem procesu se uporabijo postopki, ki polimere pretvorijo v monomerne frakcije [11].

2.6 Kemijsko recikliranje PLA s hidrolizo

Eden izmed načinov kemijskega recikliranja je hidroliza, katere hitrost in mehanizem razgradnje so odvisni od materiala samega, kot sta molekularna struktura in struktura višjega reda, ter okoljskih dejavnikov, med katerimi so temperatura, pH in prisotnost

katalitskih snovi (alkalije, encimi). S spremljanjem teh dejavnikov je mogoče nadzorovati obnašanje, hitrost in mehanizem hidrolize [5].

Kadar se za recikliranje PLA v mlečno kislino uporablja hidroliza, je potrebno izbrati optimalne pogoje, da se dosežejo najvišja hitrost reakcije, izkoristek in optična čistost. Optična čistost je glavni dejavnik za mehanske lastnosti PLA, saj nizka optična čistost poslabša mehanske lastnosti PLA [5].

2.6.1 Mehanizem razgradnje

Mehanizem, obnašanje in hitrost razgradnje so odvisni od dejavnikov, povezanih z materialom in mediji [5].

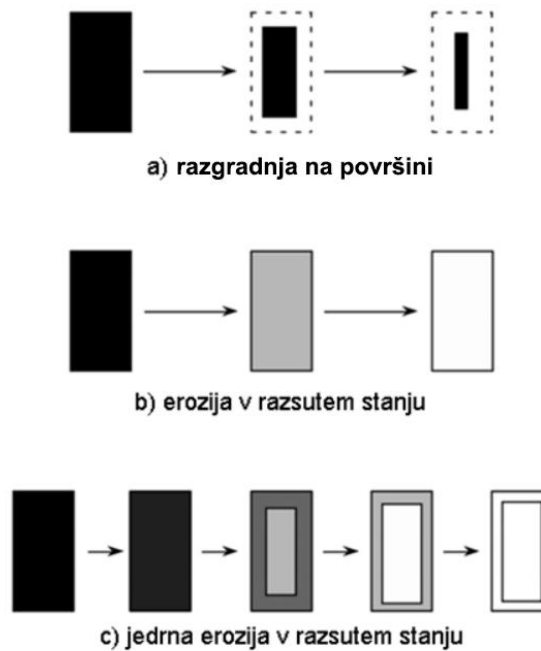
Mehanizem razgradnje na molekulski ravni

Položaj esterske skupine (na koncu ali znotraj verige) ne vpliva na hidrolizo materialov na osnovi PLA, še posebej če so polimeri sestavljeni iz ene vrste monomera. Mehanizem cepitve PLA, raztopljenega v raztopini, je odvisen od pH medija. V kisli raztopini poteka hidroliza z mehanizmom cepitve na koncu verige v monomerni enoti laktida, pri čemer nastane LA. V alkalni raztopini pa hidroliza poteka z razcepom polimerne verige, pri čemer nastane enota laktid dimera (laktida), ki se nadalje hidrolizira, da nastane LA [5].

Mehanizem razgradnje v odvisnosti od oblike materiala

Mehanizem površinske erozije se pojavi, kadar je hitrost hidrolize površine materiala v stiku z vodo veliko večja od hitrosti difuzije molekul vode ali katalitičnih snovi v material. V tem primeru se hidroliza navidezno dogaja le na površini materiala, saj je hitrost hidrolize na površini veliko večja kot v jedru. V nasprotnem primeru pride do mehanizma obsežne erozije, ko hitrost hidrolize na površini materiala ni tako velika v primerjavi s hitrostjo difuzije vode. Pri tem poteka razgradnja homogeno ne glede na globino od površine materiala. Razgradnja materiala je prikazana na sliki 9 [5].

Debelina materiala je pomemben dejavnik za določitev mehanizma hidrolizne razgradnje. Hidrolizna razgradnja PLA poteka preko mehanizmov erozije v razsutem stanju, pospešene erozije v jedru in površinske erozije pri debelinah materiala, manjših od 0,5-2 mm, med 0,5-2 mm in 7,4 cm ter večjih od 7,4 cm [5].



Slika 9: Mehanizmi hidrolizne razgradnje PLA večjih dimenzij: a) razgradnja na površini, b) erozija v razsutem stanju in c) jedrna erozija v razsutem stanju [5]

2.6.2 Parametri za hidrolizno razgradnjo

Na mehanizem, hitrost in potek hidrolize vplivajo parametri uporabljenega polimernega materiala in medijev. Parametri polimernega materiala vključujejo molekularno in visoko urejene strukture, dodatke, vključno z drugimi polimeri in vlakni ter morfologijo materiala. S spreminjanjem parametrov materiala je mogoče nadzorovati mehanizem, obnašanje in hitrost hidrolize. Parametri medija vključujejo vrsto in koncentracijo katalizatorjev in topil, pH, temperaturo ter vrsto in gostoto mikroorganizmov. Visoka koncentracija hidroksidnih ionov (OH^-) v alkalnih medijih močno pospeši hidrolizo materialov na osnovi PLA. Zato se lahko alkalni mediji uporabijo za pospešitev hidrolize polimernih materialov. Podobno kot v alkalnem mediju tudi kisli medij pospeši hidrolizo. Vendar oksonijevi ioni ($[\text{H}_3\text{O}^+]$) v primerjavi z hidroksidnimi ($[\text{OH}^-]$) nimajo pomembnega ali pa imajo zelo majhen katalitičen učinek na hidrolizo. Temperaturo hidrolizne razgradnje (T_h) lahko razdelimo v tri območja: $T_h < T_g$, $T_g \leq T_h < T_m$ in $T_m \leq T_h$. Mehanizem hidrolize kristaliničnih polimernih materialov na osnovi PLA se spreminja, ko temperatura razgradnje postane višja od temperature taljenja (T_m). Pri T_h , ki presega T_m , se kristalinična območja stopijo in izginejo, hidroliza v talini poteka homogeno. Nad temperaturo steklastega prehoda (T_g) imajo verige večjo gibljivost in s tem hitrejšo razgradnjo [5].

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Uporabljeni material

Pri diplomskem delu smo uporabili naslednji kemijski inventar:

- bučka z okroglim dnom,
- Liebigov hladilnik,
- zamašek za bučko,
- trinožno stojalo,
- mufa,
- prižema,
- magnetno mešalo s segrevanjem,
- magnet,
- cevi,
- nuča,
- erlenmajerica za vakuumsko filtriranje,
- urno steklo,
- filter papir MN 640 d · ø 90 mm in
- oljna kopel.

Pri diplomskem delu smo uporabili naslednje kemikalije:

- PLA lončki,
- natrijev hidroksid (NaOH),
- klorovodikova kislina (HCl),
- fenolftalein,
- etilacetat,
- kositrov(II) oktanoat in
- heksadecil trimetilamonijev bromid (HTMAB).

3.2 Priprava vzorcev

Pripravljene vzorce smo poimenovali, kot je prikazano v tabeli 1. Vzorci od 1 do 6 so vsebovali katalizator HTMAB, vzorec 7 pa je vseboval kositrov(II) oktanoat.

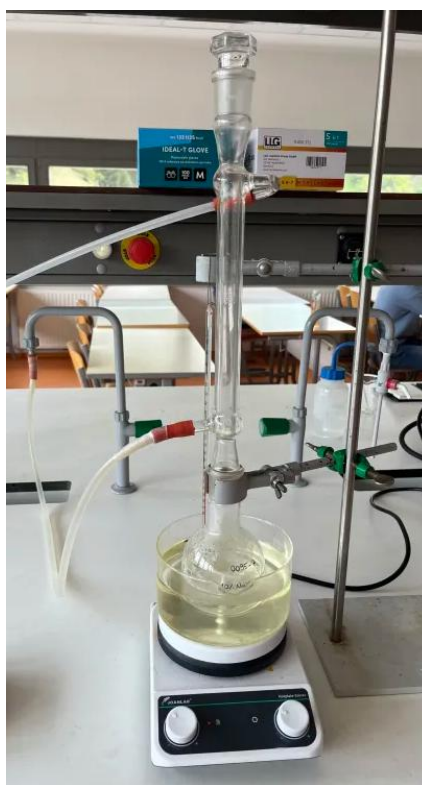
Tabela 1: Poimenovanje vzorcev in parametri izvedenih reakcij

| Vzorec | Koncentracija NaOH [%] | Raztopina | Količina katalizatorja [g] | Katalizator | Čas razgradnje [min] |
|----------|------------------------|-------------------------|----------------------------|-----------------------|----------------------|
| vzorec 1 | 10 | 10 g NaOH v 100 mL vode | 1 | HTMAB | 90 |
| vzorec 2 | 5 | 5 g NaOH v 100 mL vode | 1 | HTMAB | 310 |
| vzorec 3 | 5 | 5 g NaOH v 100 mL vode | 0,5 | HTMAB | 210 |
| vzorec 4 | 20 | 10 g NaOH v 50 mL vode | 1 | HTMAB | 80 |
| vzorec 5 | 40 | 10 g NaOH v 25 mL vode | 1 | HTMAB | 180 |
| vzorec 6 | 40 | 10 g NaOH v 25 mL vode | 1 | HTMAB | 100 |
| vzorec 7 | 10 | 10 g NaOH v 100 mL vode | 1 | Kositrov(II) oktanoat | 260 |

3.3 Postopek dela

3.3.1 Depolimerizacija PLA

V bučko z okroglim dnom smo zatehtali 10 g na koščke narezanih PLA lončkov. PLA koščkom smo nato dodali pripravljeno raztopino NaOH in katalizator, kot je prikazano v tabeli 1. Bučko, ki smo jo vpeli na trinožno stojalo, smo potopili v oljno kopel (parafinsko olje) in nanjo namestili Liebigov hladilnik. Sestavljena aparatura je prikazana na sliki 10. Mešanico smo segrevali do vrenja ter temperaturo ohranjali toliko časa, da so razpadli vsi delci PLA lončka. Ko so vsi delci razpadli, smo mešanico ohladili na sobno temperaturo. Ohlajeno mešanico smo nevtralizirali s HCl, pri čemer smo potek nevtralizacije spremljali s pomočjo fenolftaleina kot indikatorja in pH lističi. Nevtralizirano mešanico smo nato filtrirali skozi filter papir z nizko hitrostjo pretoka, kar je omogočilo učinkovito ločitev tudi najmanjših neraztopljenih delcev iz raztopine.



Slika 10: Depolimerizacija PLA lončka

Učinkovitost razgradnje PLA smo izračunali po enačbi 1:

$$\text{Razgradnja PLA} = \frac{m_{\text{PLA},0} - m_{\text{PLA},f}}{m_{\text{PLA},0}} \times 100 \% \quad (1),$$

pri čemer je:

- $m_{\text{PLA},0}$ - začetna masa PLA(g),
- $m_{\text{PLA},f}$ - končna masa PLA(g).

3.3.2 Izolacija produkta

Produkt smo poskusili z uporabo rotacijskega uparjalnika. V lij ločnik smo dodali 25 mL vode, 1 mL LA in 25 mL etil acetata. Vsebinsko smo dobro premešali, nato pa zmes pustili do jasne ločitve faz. Po separaciji faz smo zgornjo organsko fazo, ki je vsebovala etil acetat z LA, previdno ločili in jo prenesli v bučko. Organsko topilo, etil acetat, smo odparili z rotacijskim uparjalnikom. Po popolnem odparevanju etil acetata je v bučki ostal brezbarvni ostanek LA, ki smo jo namestili na rotavapor. Ko je etil acetat izparel, je v bučki ostala samo mlečna kislina. S tem smo dokazali, da se na ta način lahko mlečna kislina izolira.

Izolacijo mlečne kisline smo po opisanem postopku izvedli z vzorcema 1 in 4. Za izolacijo LA smo uporabili 25 mL vzorca, ki smo ga zmešali s 25 mL etilacetata.

3.4 Karakterizacija produktov

V diplomskem delu smo za karakterizacijo produktov uporabili diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC), termogravimetrično analizo (TGA) in infrardečo spektroskopijo s Fourierjevo transformacijo (FTIR).

Za preverjanje čistosti PLA kozarcev smo uporabili DSC, TGA in FTIR, medtem ko smo za analizo ostankov vzorca na filtrirnem papirju uporabili FTIR spektroskopijo.

3.4.1 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

Diferenčna dinamična kalorimetrija je metoda, s katero določimo količino toplote, ki se absorbira ali sprosti zaradi sprememb v strukturi materiala, in temperaturo, pri kateri je nastala ta sprememba. Vzorec z znano maso segrevamo ali ohlajamo, medtem ko spremembo toplotne kapacitete (C) spremljamo kot spremembo toplotnega toka. Tako zaznamo toplotne prehode, kot so temperatura tališča, steklasti prehod in kristaliničnost [12, 13].

Vzorec PLA lončka smo testirali na Mettler Toledo DSC 2, ki je prikazan na sliki 11. Uporabili smo 40 μ l aluminijaste lončke, v katere smo zatehtali 8,3 mg vzorca. Izvedena je bila večfazna DSC analiza v temperaturnem območju od -40 do 180 °C. Testiranje je bilo izvedeno v dušikovi atmosferi s pretokom 20 mL/min. Vzorec je bil najprej izpostavljen izotermnemu segmentu na -40 °C 5 min, čemur je sledilo segrevanje s hitrostjo 10 K/min od -40 do 180 °C, temu pa izotermni segment na 180 °C 5 min. Nato je sledilo ohlajanje s hitrostjo 10 K/min od 180 do -40 °C, ki mu je sledil izotermni segment pri -40 °C za 5 min. Postopek segrevanja in ohlajanja je bil ponovljen.

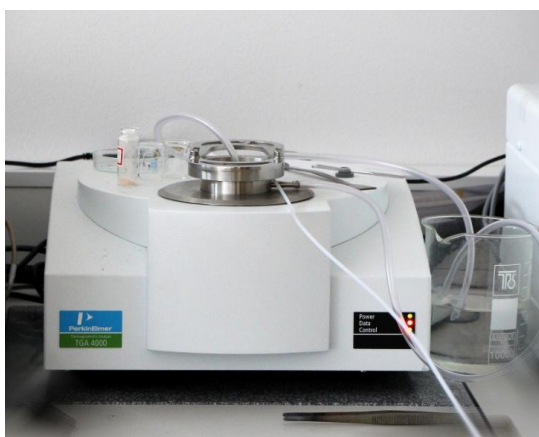


Slika 11: Naprava Metter Toledo DSC 2 [14]

3.4.2 Termogravimetrična analiza (TGA)

Termogravimetrična analiza se uporablja za ugotavljanje spremembe mase ter hitrost teh sprememb kot funkcije temperature, časa in atmosfere. Najpogosteje se uporablja za preučevanje sestave kompleksnih materialov in napovedovanje njihove termične stabilnosti z neprekinjenim spremljanjem mase vzorca med kontroliranim segrevanjem in/ali spremembo atmosfere. Med analizo se vzorec prepilava z inertnim plinom, da se zagotovi stabilno okolje. Pri številnih trdnih snoveh med analizo potekajo reakcije, pri katerih se sproščajo plini kot stranski produkti, ki se med meritvijo odstranijo, medtem ko se beleži sprememba preostale mase vzorca [15, 16].

Vzorec PLA lončka smo analizirali z napravo Metter Toledo TGA/DSC 3+, kar je prikazano na sliki 12. Vzorec smo najprej segrevali od 40 do 550 °C s hitrostjo 20 K/min v dušikovi atmosferi s pretokom 20 mL/min. Nato je sledila faza segrevanja pri 550 °C za 10 minut v kisikovi atmosferi, prav tako s pretokom 20 mL/min.



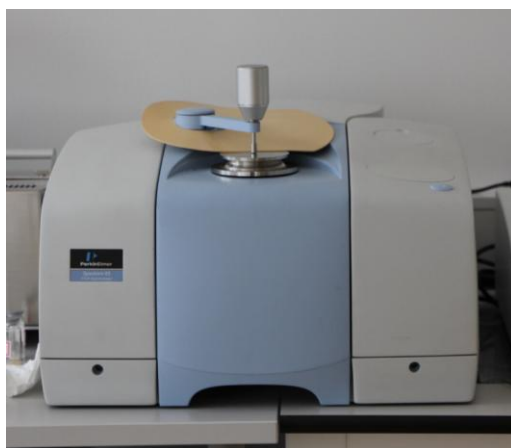
Slika 12: Naprava Metter Toledo TGA/DSC 3+ [14]

3.4.3 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR)

Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo je analitska tehnika, ki se uporablja za identifikacijo organskih, polimernih in redkeje tudi anorganskih materialov. FTIR analiza temelji na uporabi infrardeče svetlobe za skeniranje testnih vzorcev in spremljanje njihovih kemijskih lastnosti. Instrument oddaja infrardeče sevanje v območju od 10.000 do 100 cm^{-1} , ki potuje skozi vzorec. Del sevanja se absorbira, preostanek pa preide skozi material. Sevanje, ki se absorbira, povzroči rotacijske in/ali vibracijske spremembe v molekulah vzorca. Detektor zabeleži nastali signal in ga pretvori v spekter, ki predstavlja prstni odtis vzorca. Vsaka molekula ali funkcionalna skupina ima edinstven absorpcijski spekter, zato spremembe v spektru jasno nakazujejo spremembe v kemijski sestavi ali prisotnost kontaminacije. FTIR spektroskopija se uporablja za [17]:

- identifikacijo in karakterizacijo neznanih materialov;
- ugotavljanje onesnaženosti na ali v materialu (npr. delci, vlakna, praški, tekočine);
- določanje dodatkov po ekstrakciji in identifikacijo polimerne matrice;
- prepoznavanje oksidacije, razgradnje ali prisotnost nestrjenih monomerov pri analizi napak.

Vse vzorce smo analizirali z infrardečim spektrometrom Perkin Elmer Spectrum 65 z uporabo tehnike oslabiljene popolne odbojnosti (ATR), kar je prikazano na sliki 13. Za vsak vzorec smo posneli eno meritev v območju od 4000 do 600 cm^{-1} z resolucijo 4 cm^{-1} .



Slika 13: Infrardeči spektrometer Perkin Elmer Spectrum 65 [14]

3.4.4 Rotacijski uparjalnik

Rotavapor ali rotacijski uparjalnik je laboratorijska oprema, ki se uporablja za destilacijo, koncentriranje in prečiščevanje tekočin. Pogosto se uporablja v kemiji, biologiji in farmaciji za ločevanje topil ali izolacijo specifičnih komponent vzorca. Rotavapor je sestavljen iz motorja, ki z enakomerno hitrostjo vrti bučko s tekočim/delno tekočim vzorcem. Bučka je povezana z vodno hlajenim kondenzatorjem, ki kondenzira

paro, nastalo pri izhlapevanju topila. Kondenzat se zbira v ločeni sprejemni bučki, medtem ko v bučki ostaja zelen koncentriran/prečiščen produkt [18].

Za izolacijo LA smo uporabili rotacijski uparjalnik Heidolph Laborota 4000 efficient, prikazan na sliki 14.



Slika 14: Rotavapor Heidolph Laborota 4000 efficient

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

V okviru diplomske naloge smo študirali vpliv koncentracije NaOH, vrste in količine katalizatorja ter velikosti delcev na hidrolizo PLA. Rezultati so podani v nadaljevanju.

4.1 Vpliv koncentracije NaOH na hitrost depolimerizacije PLA

V tabeli 2 je razvidno, da koncentracija NaOH pomembno vpliva na čas reakcije depolimerizacije PLA. Depolimerizacija je bila najhitrejša pri 20 % NaOH. Pri primerjavi vzorcev 1 in 2 vidimo, da se z višanjem koncentracije NaOH s 5 % na 10 % bistveno skrajša čas reakcije (s 310 min na 90 min). Podobno opažanje potrjuje primerjava vzorcev 1 in 4, kjer povečanje koncentracije z 10 % na 20 % dodatno skrajša čas reakcije z 90 min na 80 min. Zanimivo je, da pri vzorcu 6 z najvišjo koncentracijo NaOH (40 %) opažamo daljši čas reakcije (100 min) v primerjavi z vzorcem 4 (20 % NaOH, 80 min). Glede na literaturo lahko povečana alkalnost raztopine onemogoči raztapljanje produktov razgradnje; posledica je daljši čas reakcije [19].

Tabela 2: Vpliv koncentracije topila na čas reakcije

| Vzorec | Koncentracija NaOH [%] | Čas reakcije [min] |
|----------|------------------------|--------------------|
| vzorec 1 | 10 | 90 |
| vzorec 2 | 5 | 310 |
| vzorec 4 | 20 | 80 |
| vzorec 6 | 40 | 100 |

4.2 Vpliv vrste katalizatorja na hitrost depolimerizacije PLA

Rezultati potrjujejo, da vrsta katalizatorja bistveno vpliva na hitrost depolimerizacije oziroma razgradnje PLA. Pri enaki koncentraciji NaOH (10 %) smo ugotovili, da je HTMAB občutno učinkovitejši katalizator kot kositrov(II) oktanoat. Tabela 3 prikazuje, da se je čas reakcije z uporabo HTMAB skrajšal na 90 min v primerjavi z 260 min pri uporabi kositrovega(II) oktanoata.

Tabela 3: Vpliv vrste katalizatorja na čas reakcije

| Vzorec | Katalizator | Koncentracija NaOH [%] | Čas reakcije [min] |
|----------|-----------------------|------------------------|--------------------|
| vzorec 1 | HTMAB | 10 | 90 |
| vzorec 7 | Kositrov(II) oktanoat | 10 | 260 |

4.3 Vpliv koncentracije katalizatorja na depolimerizacijo PLA

Pri obeh vzorcih smo po določenemu času prekinili depolimerizacijo, saj po nekaj urah nismo opazili nobene razlike pri velikosti delcev PLA lončka. Tabela 4 prikazuje, da so bili pri obeh vzorcih vidni nerazpadli delci polimera. Pri vzorcu 3 z 0,5 g dodanega katalizatorja je bilo prisotnih več (1,49 g) delcev, ki so bili večji, medtem ko je bilo pri vzorcu 2 z dodanim 1 g katalizatorja prisotnih 0,4 g manj delcev. Rezultati kažejo, da večja količina katalizatorja prispeva k boljši razgradnji PLA. Večja količina katalizatorja

prispeva k boljši razgradnji in manjši masi nerazpadlih delcev. Na maso nerazpadlih delcev je vplival tudi čas reakcije, saj je pri vzorcu 2, ki ima daljši čas reakcije, krajši kot pa pri vzorcu 3. Čas reakcije vzorca 3 je krajši, saj smo reakcijo prekinili, ko smo opazili, da ni bilo razlike v velikosti delcev pri vzorcu 2 po 310 minutah.

Tabela 4: Vpliv koncentracije katalizatorja na čas reakcije

| Vzorec | Koncentracija NaOH [%] | Količina katalizatorja [g] | Čas reakcije [min] | Masa nerazpadlih delcev [g] | Razgradnja [%] |
|----------|------------------------|----------------------------|--------------------|-----------------------------|----------------|
| vzorec 2 | 5 | 1 | 310 | 1,09 | 89,1 |
| vzorec 3 | 5 | 0,5 | 210 | 1,49 | 85,1 |

4.4 Vpliv debeline delcev PLA na depolimerizacijo PLA

Rezultati študije kažejo, da debelina delcev PLA pomembno vpliva na hitrost in učinkovitost razgradnje PLA. Kot je prikazano v tabeli 5, je vzorec 6, ki je vseboval samo tanke delce PLA, potreboval bistveno krajši čas reakcije (100 min) v primerjavi z vzorcem 5, ki je vseboval mešanico tankih in debelejših vzorcev (180 min). Kot tanke koščke smo uporabili le stene kozarčka, za debele koščke pa smo uporabili tudi debelejši poden in zgornji rob kozarčka. Podobno debelina delcev vpliva tudi na končno maso nerazpadlih delcev in posledično na učinkovitost razgradnje PLA. Kljub dosti daljšemu reakcijskemu času je bilo v vzorcu 5 prisotnih več nerazpadlih delcev PLA (1,18 g) kot v vzorcu 6 (0,92 g). Čas reakcije, ki je potreben za depolimerizacijo se podaljša z debelino delcev, saj mora pri debelejših delcih NaOH prodreti globlje v notranjost delcev. Ko je specifična površina materiala večja, je s tem večji stik z okoljem (raztopina NaOH in katalizator), kar omogoča, da reakcija hidrolize poteka hitreje. Torej razgradnja poteka hitreje, ker je več delcev izpostavljenih raztopini. Če so delci debelejši, imajo manjšo specifično površino, kar pomeni, da se stik materiala z okoljem zmanjša in raztopina NaOH mora prodreti globlje v notranjost materiala. Celoten proces upočasni proces hidrolizne razgradnje [20].

Tabela 5: Vpliv debeline delcev na čas reakcije

| Vzorec | Koncentracija NaOH [%] | Debelina delcev | Čas reakcije [min] | Masa nerazpadlih delcev [g] | Razgradnja [%] |
|----------|------------------------|-----------------|--------------------|-----------------------------|----------------|
| vzorec 5 | 40 | tanki in debeli | 180 | 1,18 | 88,2 |
| vzorec 6 | 40 | tanki | 100 | 0,92 | 90,8 |

4.5 Analiza učinkovitosti razgradnje PLA pri različnih eksperimentalnih pogojih

Za filtriranje vzorcev smo uporabili filter papir Macherey-Nagel 640 d premera 90 mm, ki omogoča nizko hitrost filtriranja in je primeren za ločevanje zelo drobnih delcev.

Vzorci 2, 3 in 7 smo morali filtrirati že pred nevtralizacijo, saj so bili v bučki vidni neraztopljeni delci PLA lončka, ki so vidni na sliki 15.



Slika 15: Ostanki delcev vzorca 3 (levo) in vzorca 2 (desno)

Po postopku nevtralizacije so v bučki ostali nehidrolizirani delci PLA, ki smo jih odstranili s pomočjo vakuumske filtracije, ki jo prikazuje slika 16. Pri vzorcu 1 na filtrskem papirju ni bilo nerazpadlih delcev, kar pomeni, da je bila razgradnja PLA 100 %. Na filtrskem papirju je pri vzorcih 4, 5 in 6 ostal bel prah, katerega kemijsko sestavo smo določili s FTIR analizo. Beli prah vzorcev 4, 5 in 6 lahko vidimo na sliki 17.



Slika 16: Postopek vakuumske filtracije



Slika 17: Nerazpadli delci vzorca 4 (levo zgoraj), vzorca 5 (desno zgoraj), vzorca 6 (desno spodaj) in vzorca 7 (levo spodaj)

Tabela 6 prikazuje učinkovitost razgradnje PLA. Najvišjo stopnjo razgradnje (100 %) smo dosegli pri vzorcu 1, kjer smo uporabili 10 % raztopino NaOH in HTMAB kot katalizator. Tudi vzorec 7 je pokazal skoraj popolno razgradnjo (99,2 %) kljub uporabi kositrovega(II) oktanoata kot katalizatorja, kar kaže da je lahko tudi ta katalizator učinkovit, vendar je za to potreben skoraj trikrat daljši reakcijski čas. Visoko stopnjo razgradnje (97,4 %) smo dosegli tudi pri vzorcu 4 z 20 % raztopino NaOH, kar potrjuje našo ugotovitev, da je ta koncentracija blizu optimalne za učinkovito depolimerizacijo PLA. Pri vzorcih 2 in 3 z nižjo koncentracijo NaOH (5 %) je bila razgradnja najnižja (89,1 % in 85,1 %), kar je skladno s pričakovanji, da nižja koncentracija NaOH vodi do počasnejše in manj učinkovite hidrolize. Ugotovili smo, da kljub uporabi enakega katalizatorja njegova koncentracija vpliva na učinkovitost razgradnje PLA. Zanimiva sta vzorca 5 in 6 z najvišjo koncentracijo NaOH (40 %), ki sta izkazala relativno nizko stopnjo razgradnje (88,2 % in 90,8 %). Ker je vzorec 5 vseboval tanke in debele delce, vzorec 6 pa le tanke, smo dokazali, da tudi debelina delcev izjemno vpliva na učinkovitost razgradnje. Rezultati dodatno potrjujejo naša predvidevanja, da previsoka koncentracija NaOH ni optimalna za učinkovito razgradnjo PLA. Verjetno prihaja do tvorbe zaščitne plasti produktov hidrolize na površini delcev ali do drugih stranskih reakcij, ki ovirajo popolno razgradnjo.

Tabela 6: Razgradnja PLA vzorcev

| Vzorec | Masa nerazpadlih delcev [g] | PLA razgradnja [%] | Čas reakcije [min] |
|----------|-----------------------------|--------------------|--------------------|
| vzorec 1 | 0,00 | 100 | 90 |
| vzorec 2 | 1,09 | 89,1 | 310 |
| vzorec 3 | 1,49 | 85,1 | 210 |
| vzorec 4 | 0,26 | 97,4 | 80 |
| vzorec 5 | 1,18 | 88,2 | 180 |
| vzorec 6 | 0,92 | 90,8 | 100 |
| vzorec 7 | 0,078 | 99,2 | 260 |

Analiza rezultatov kaže, da na učinkovitost razgradnje PLA vplivajo štiri ključni dejavniki: koncentracija NaOH, vrsta in količina katalizatorja ter debelina delcev PLA. Glede na dobljene rezultate so optimalni pogoji za razgradnjo PLA v naši študiji 10-20 % raztopina NaOH, uporaba HTMAB kot katalizatorja in tanjši delci PLA. Ugotovitve kažejo, da je za učinkovito depolimerizacijo PLA potrebno optimizirati vse parametre procesa, saj lahko odstopanje kateregakoli parametra od optimalne vrednosti zmanjša učinkovitost razgradnje.

4.6 Učinkovitost izolacije mlečne kisline z uporabo rotacijskega uparjalnika

Z uporabo rotacijskega uparjalnika nam ni uspelo izolirati LA iz vzorcev 1 in 4 kljub različnim eksperimentalnim pogojem, prikazanim v tabeli 7. Na stenah bučke obeh vzorcev so sicer nastali beli delci (slika 18), vendar je bila količina pri vzorcu 1 prenizka za uspešno fizično ločitev iz bučke. Pri vzorcu 4, kjer smo uporabili daljši čas izparevanja (40 min) in dodatno segrevanje, smo uspeli izolirati bele delce.

Tabela 7: Procesni pogoji uparjanja vzorcev in opažanja

| Vzorec | Čas uparjanja [min] | Segrevanje | Opažanja |
|----------|---------------------|------------|----------------|
| vzorec 1 | 30 | NE | toplo na dotik |
| vzorec 4 | 40 | DA | mrzlo na dotik |



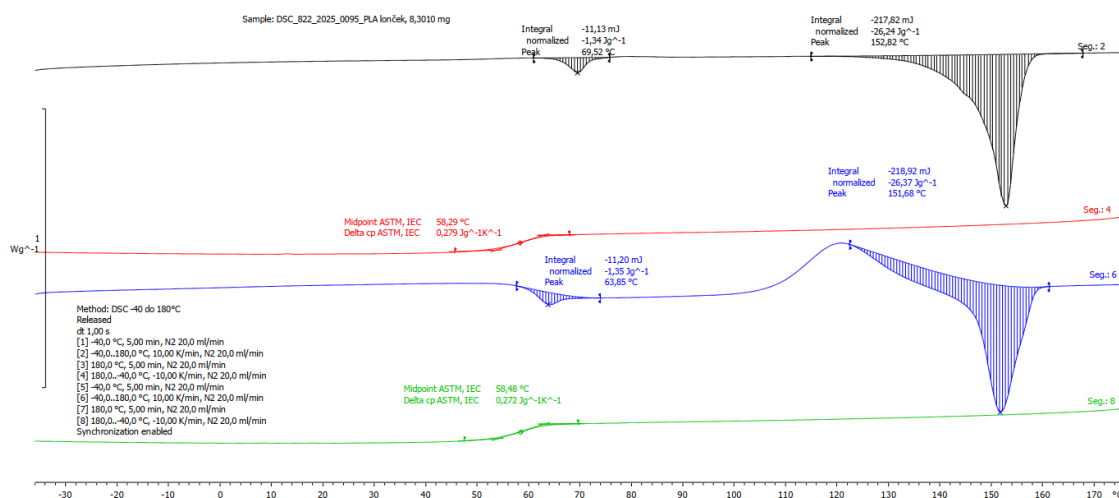
Slika 18: Ostanek delcev vzorca 1 (levo) in vzorca 4 (desno) po uporabi rotavaporja

4.7 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

DSC termogram PLA lončka na sliki 19 prikazuje tipične termične lastnosti PLA. Prikazane so krivulje prvega in drugega segrevanja in ohlajanja. Temperatura steklastega prehoda (T_g) pri 58,3 °C označuje prehod materiala iz steklastega v gumijasto stanje, kar je značilno za PLA. Ta vrednost je nekoliko nižja od običajno poročane za čisti PLA (60-65 °C), kar lahko nakazuje prisotnost plastifikatorjev ali nižjo molekulsko maso polimera. Iz termograma sta razvidna dva ločena vrhova taljenja; glavni in izrazitejši je pri 151,7 °C. V tabeli 8 vidimo, da je temperatura steklastega prehoda 58,3 °C. Pri T_g 60 °C je toplotna kapaciteta čistega PLA med 0,2 in 0,4 J/gK, višja C_p pa ima višjo toplotno stabilnost. PLA kozarček se je stalil pri temperaturi 151,7 °C, kar je značilno za čisti PLA (130-180 °C). Material pri tej temperaturi ni primeren za uporabo nad 120 °C, ker se začne mehčati in deformirati. Teoretična entalpija popolnoma kristaliničnega PLA je približno 93 J/g, naš vzorec pa je imel 26,4 J/g, kar nam pove, da je naš vzorec delno kristaliničen.

Tabela 8: Diferenčna dinamična kalorimetrija – zbrani podatki za PLA lonček

| Vzorec (segrevanje) | T_g [°C] | C_p [J/gK] | T_{m1} [°C] | ΔH_{m1} [J/g] | T_{m2} [°C] | ΔH_{m2} [J/g] |
|---------------------|------------|--------------|---------------|-----------------------|---------------|-----------------------|
| PLA lonček | 58,3 | 0,3 | 63,9 | 1,4 | 151,7 | 26,4 |



Slika 19: DSC test vzorca PLA lončka

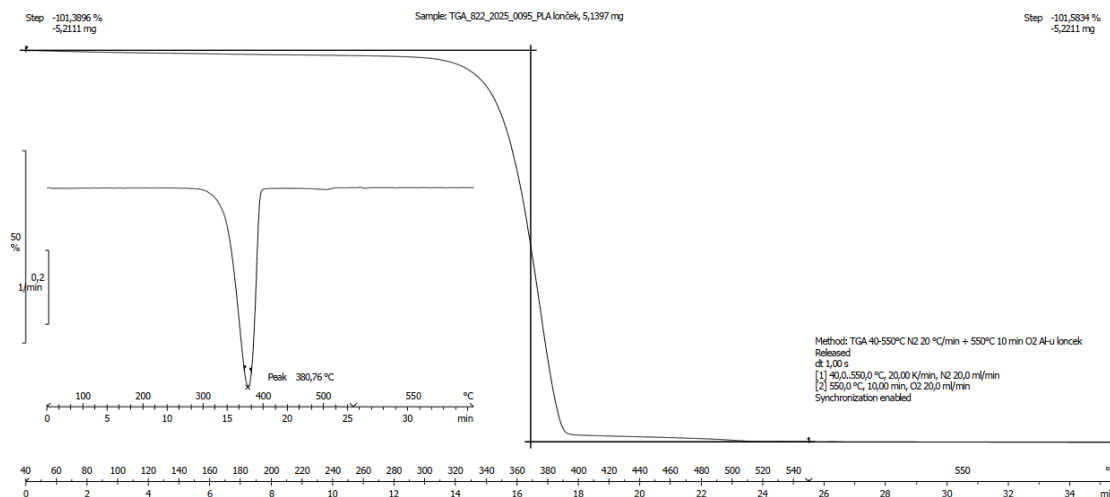
4.8 Termogravimetrična analiza (TGA)

Tabela 9 prikazuje TGA termogram PLA lončka. Temperatura razgradnje (T_d) PLA lončka znaša 380,8 °C (slika 20), začetek termične razgradnje se prične pri približno 320 °C. Razpad materiala je znašal 101,4 %, kar sicer presega teoretično vrednost 100 % in je lahko posledica eksperimentalne napake, kalibracijskih faktorjev instrumenta ali potencialne izgube hlapnih komponent pred začetkom glavnega procesa razgradnje. Odsotnost anorganskega odpadka kaže, da so analizirani PLA lončki izdelani iz čistega polimera brez dodanih anorganskih polnil, kot so mineralna

polnila, pigmenti ali zaviralci gorenja. To potrjuje popolno razgradnjo organskega materiala pri visokih temperaturah.

Tabela 9: Termogravimetrična analiza – zbrani podatki za PLA lonček

| Vzorec | T_d [°C] | Razpad [%] | Anorganski ostanek [%] |
|------------|------------|------------|------------------------|
| PLA lonček | 380,8 | 101,4 | / |



Slika 20: TGA test vzorca PLA lončka

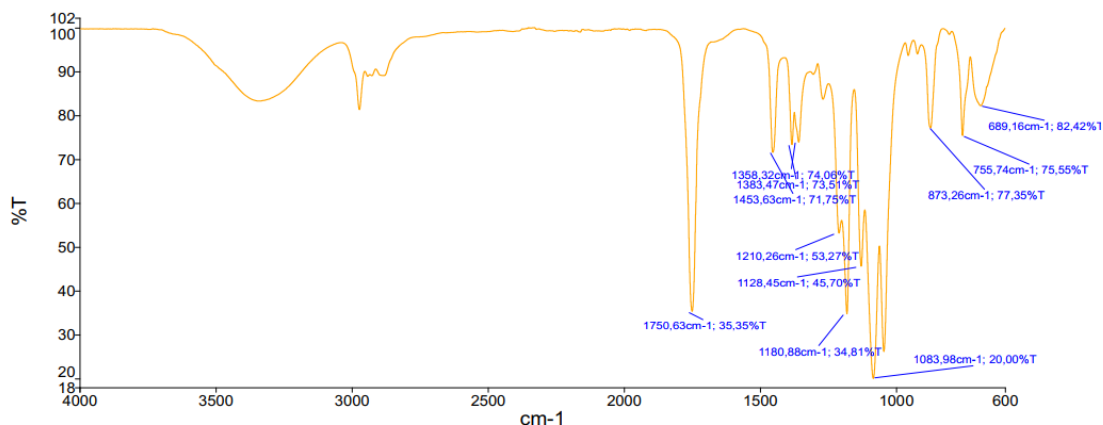
4.9 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR)

V spodnji tabeli 10 vidimo karakteristične vrhove za vzorec PLA.

Tabela 10: Karakteristični vrhovi za PLA

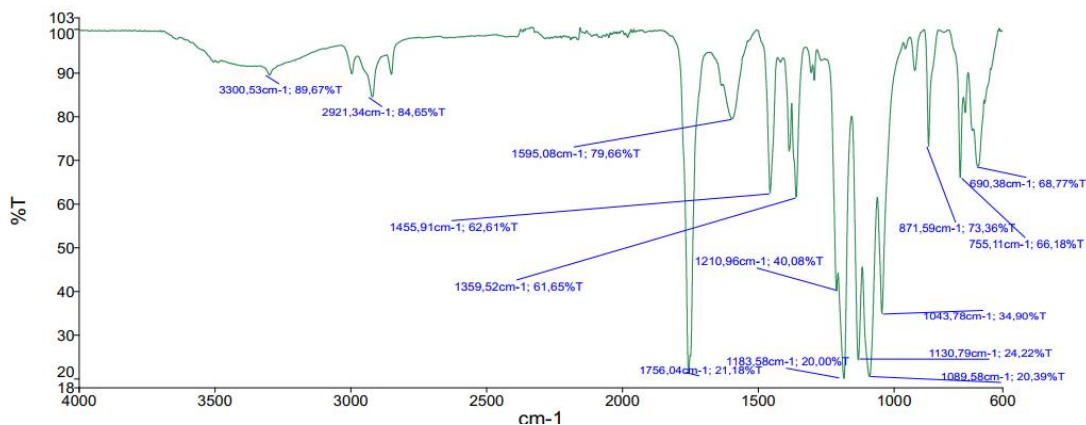
| Valovna dolžina (cm ⁻¹) | Tip vibracije | Dodelitev |
|-------------------------------------|---------------|-----------|
| 2997 | raztegovanje | -CH |
| 2945 | raztegovanje | -CH |
| 1751 | raztegovanje | C=O |
| 1452 | raztegovanje | C-H |
| 1365 | upogibanje | C-H |
| 1188 | raztegovanje | C-O |
| 1081 | raztegovanje | C-O |

Produkte, ki smo jih izolirali po depolimerizaciji z filtriranjem, smo opredelili z uporabo FTIR-a. V spektru PLA lončka (slika 21) so ugotovljeni naslednji absorpcijski trakovi: širok trak, ki sega od 3100 do 3600 cm⁻¹ pomeni prisotnost hidroksilne skupine; širok trak pri 2990 cm⁻¹ je značilen za absorpcijo C-H vezi; intenziven in ozek trak pri 1758 cm⁻¹ je značilen za C=O esterskih vezi; trak pri 1358 cm⁻¹ se nanaša na C-H vez; trakova 1180 in 1083 cm⁻¹ se nanašata na vez C-C [19].



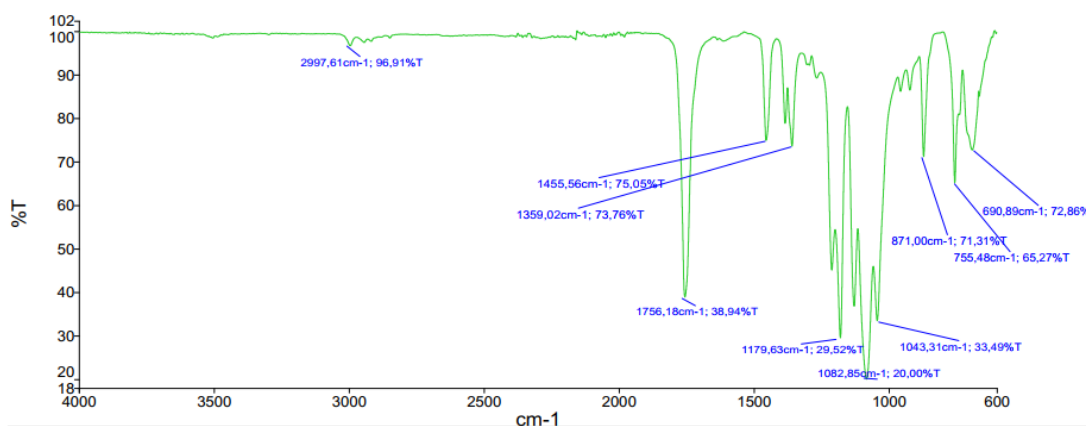
Slika 21: FTIR vzorca PLA lončka

Pri vzorcu 2 (slika 22) sta trakova 3300 in 2921 cm^{-1} manj izrazita kot pri PLA lončku, vendar ima vzorec 2 pri 1756, 1183 in 1089 cm^{-1} intenzivnejše trakove. To nakazuje manjšo prisotnost hidroksilnih skupin in več esterskih vezi.



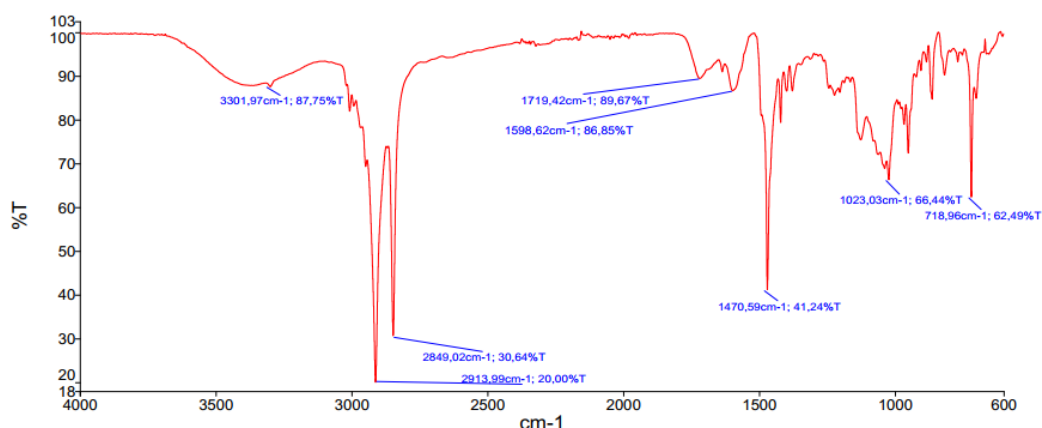
Slika 22: FTIR spekter vzorca 2

Vzorec 3 (slika 23) traku v območju od 3300 do 3600 cm^{-1} nima, pri 2997 cm^{-1} je v primerjavi s PLA lončkom majhen in ozek.



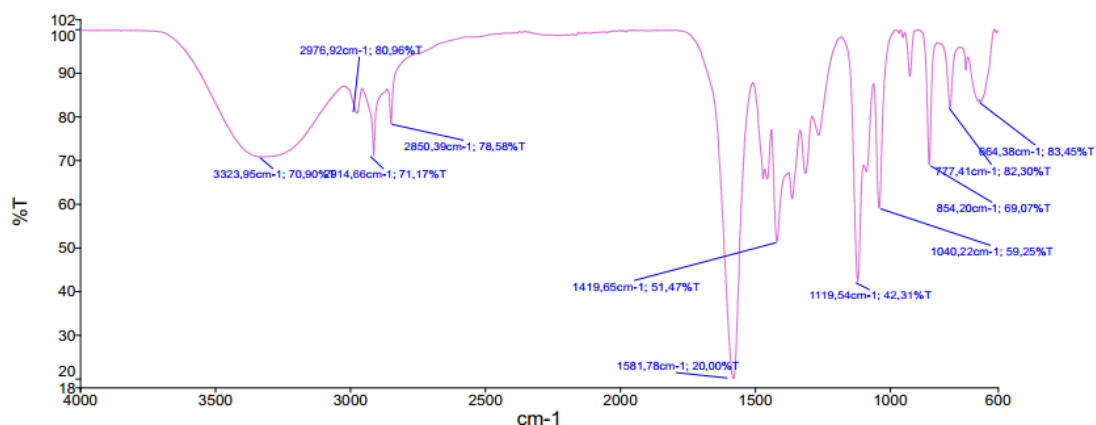
Slika 23: FTIR spekter za vzorec 3

Vzorec 4 (slika 24) ima pri 2913 in 2894 cm^{-1} intenziven in ozek trak. Pri 1719 cm^{-1} je trak majhen in širok, pri 1470 cm^{-1} trak ozek in intenziven v primerjavi s FTIR spektrom PLA lončka. Trak pri 1023 cm^{-1} pa je širok in majhen. Izrazit premik traka C=O z 1758 na 1719 cm^{-1} nakazuje na prisotnost karboksilne kisline, kar je lahko posledica delne hidrolize esterskih vezi. Intenzivnejši trak pri 1470 cm^{-1} pa kaže na povečano koncentracijo metilnih skupin, kar je skladno s procesom razgradnje dolgih polimernih verig na krajše fragmente.



Slika 24: FTIR spekter za vzorec 4

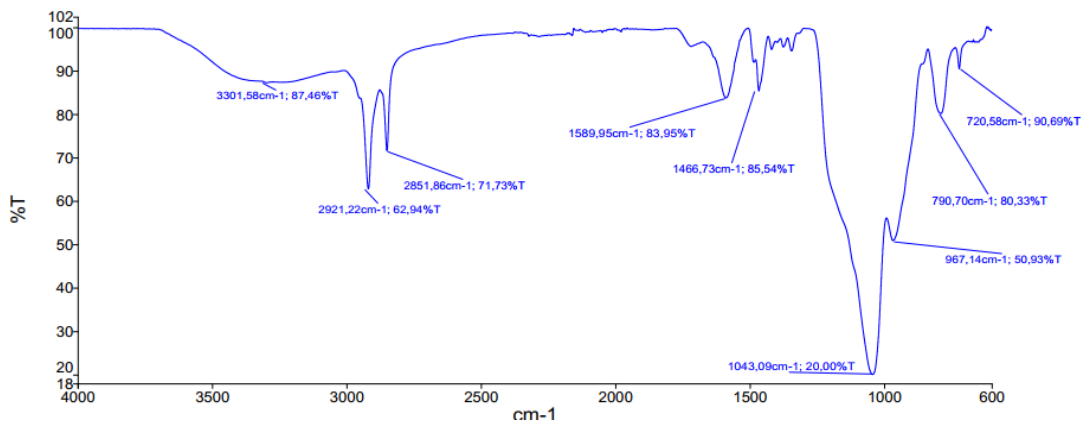
Vzorec 4, ki smo ga izolirali na rotacijskem uparjalniku (slika 25) ima trakova⁻¹ široka, pri 1581 cm^{-1} ima trak ozek in intenziven, pri 1119 in 1040 cm^{-1} pa sta trakova ozka. Znatna sprememba položaja karbonilnega traka s 1758 na 1581 cm^{-1} lahko nakazuje pretvorbo estrskih skupin v karboksilne kisline ali njihove soli, kar je pomemben dokaz uspešne hidrolize polimernih verig. Dodatno prisotnost širokega traka pri 3323 cm^{-1} potrjuje nastanek hidroksilnih skupin, kot rezultat cepitve esterskih vezi.



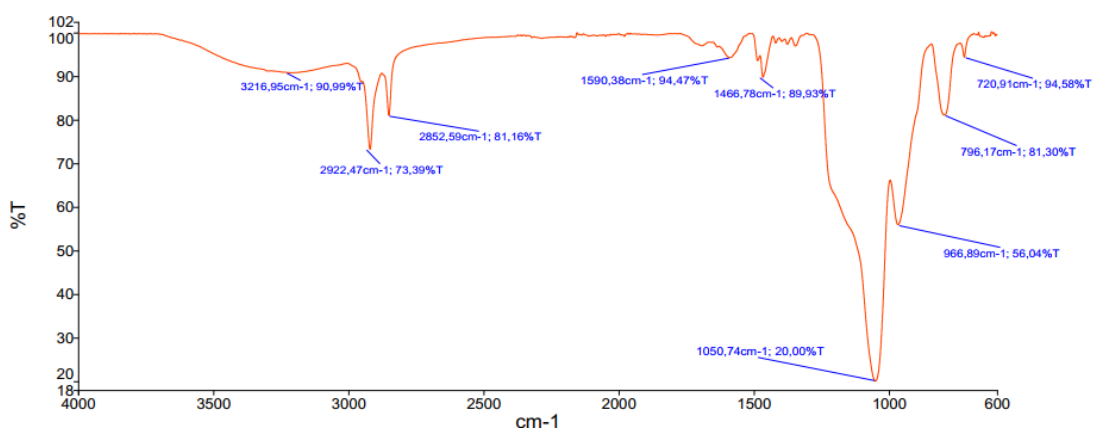
Slika 25: FTIR spekter vzorca 4 po uporabi rotavaporja

Vzorca 5 (slika 26) in 6 (slika 27) pri 3301 in 3216 cm^{-1} nimata tako intenzivnega traka kot PLA lonček, vendar pa imata trakova pri 2921 in 2922 cm^{-1} bolj izrazita. Trakovi v območju od 1589 do 1466 cm^{-1} niso izraziti, ravno obratno velja za trakove pri 1043 in 1050 cm^{-1} , ki so široki in intenzivni. Podobnost spektrov vzorcev 5 in 6 kaže na primerljivo kemijsko sestavo teh dveh vzorcev. Izrazitejši trakovih C-H vezi pri 2921-

2922 cm^{-1} v primerjavi s šibkejšimi trakovi v območju karbonilnih skupin (1589-1466 cm^{-1}) nakazujejo preferenčno ohranjanje ogljikovodikovih verig ob sočasni hidrolizi estrskih vezi. Intenzivni trakovi pri 1043-1050 cm^{-1} , ki pripadajo C-O vezem, lahko kažejo na nastanek alkoholnih skupin kot produktov hidrolize.

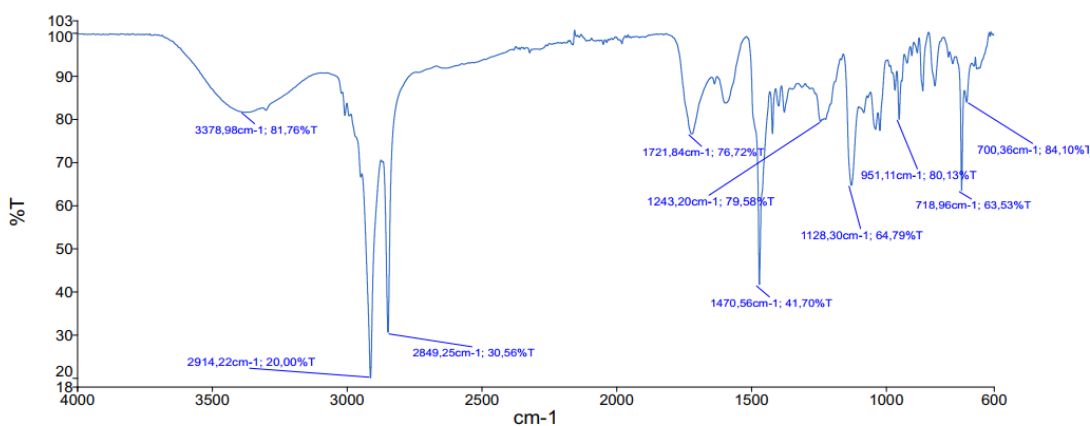


Slika 26: FTIR spekter vzorca 5



Slika 27: FTIR spekter vzorca 6

Vzorec 7 (slika 28) ima v primerjavi s PLA lončkom trak pri 2914 cm^{-1} intenziven in ozek; pri 1721 cm^{-1} je trak majhen in širok. Pri 1470 cm^{-1} je trak intenziven in ozek; pri 1128 in 951 cm^{-1} pa je trak ozek in majhen.



Slika 28: FTIR spekter vzorca 7

Na podlagi primerjalne analize FTIR spektrov vzorcev in izvornega PLA lončka lahko sklepamo, da so ostanki na filter papirju, pridobljeni pri depolimerizaciji PLA, pretežno delci PLA ali njegovi oligomeri. Razlike v intenzitetah in položajih karakterističnih vrhov, zlasti v območjih hidroksilnih ($3100\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$), karbonilnih ($1700\text{-}1760\text{ cm}^{-1}$) in C-O vezi ($1050\text{-}1190\text{ cm}^{-1}$), kažejo na različne stopnje hidrolize polimernih verig. Pri nekaterih vzorcih (posebej vzorec 4, izoliran na rotacijskem uparjalniku) opazamo značilne spremembe, ki nakazujejo uspešno cepitev esterskih vezi in tvorbo novih funkcionalnih skupin. Za natančnejšo opredelitev nastalih produktov bi bilo smiselno izvesti dodatne analize, kot sta NMR spektroskopija in masna spektrometrija, ki bi omogočili identifikacijo specifičnih kemijskih struktur in določitev molekulskih mas nastalih fragmentov.

5 SKLEP

Namen diplomskega dela je bil ugotoviti, kako vrsta uporabljenega katalizatorja vpliva na depolimerizacijo PLA. Rezultati optimizacije koncentracije topila so pokazali, da z višanjem koncentracije NaOH skrajšamo čas reakcije do določene stopnje. Koncentracija topila je pokazala najkrajši čas reakcije pri vzorcu 4 s koncentracijo 20 % NaOH, medtem ko se je pri vzorcu 5 s koncentracijo 40 % NaOH, čas reakcije podaljšal.

Študija je pokazala, da vrsta katalizatorja pomembno vpliva na kinetiko depolimerizacije, pri čemer je katalizator HTMAB omogočil približno trikrat hitrejšo reakcijo v primerjavi s kositrovim(II) oktanoatom.

Z analizo različnih koncentracij katalizatorja smo depolimerizacijo obeh vzorcev prekinili po nekaj urah, saj pri obeh vzorcih ni bilo opazne razlike v velikosti delcev. Vzorec 3 z 0,5 g katalizatorja je po razgradnji imel več nerazpadlih delcev kot vzorec 4, ki je imel 1 g katalizatorja. Rezultati potrjujejo, da večja količina katalizatorja omogoča učinkovitejšo razgradnjo polimera. Večja koncentracija omogoča boljšo razgradnjo PLA in manjšo maso nerazpadlih delcev PLA.

Pri analizi smo opazili, da tudi debelina delcev vpliva na čas reakcije. Pri vzorcu 5, kjer smo uporabili kombinacijo tankih in debelih delcev PLA lončka, je bil čas reakcije bistveno daljši kot pri vzorcu 6, kjer smo uporabili le tanke delce PLA lončka. Ta ugotovitev potrjuje pomembno vlogo specifične površine delcev in posledične interakcije polimera z reagenti.

Popolno razgradnjo PLA smo dosegli pri vzorcu 1, kjer smo uporabili 10 % raztopino NaOH in 1 g katalizatorja HTMAB. Z uporabo katalizatorja kositrovega(II) oktanoata smo dosegli skoraj popolno razgradnjo (99,2 %), kar kaže na visoko učinkovitost obeh katalizatorjev pri optimalnih reakcijskih pogojih, vendar je bil v primeru slednjega potreben daljši čas reakcije.

Glede na pregledano literaturo in teoretični del smo sklepali, da ima koncentracija katalizatorja velik vpliv na hitrost kemijskega recikliranja PLA. Rezultati diplomskega dela nedvomno potrjujejo našo hipotezo, saj se je z večanjem koncentracije skrajšal čas reakcije, vendar to velja zgolj do določene mere. Na osnovi tega lahko razberemo, da je bistveno manjši vpliv koncentracije NaOH pri koncentraciji večjih kot 10 %, saj je masa delcev nerazpadlih večja. Glede na pridobljene rezultate lahko sklepamo, da je optimalna koncentracija katalizatorja 10 %, saj je pri tej koncentraciji bila 100 % razgradnja. Največji izziv v našem raziskovalnem delu je predstavljala izolacija LA. Čeprav smo opravili preliminarne preizkuse za izolacijo LA z rotavaporjem, nam izoliranje LA iz naših vzorcev ni uspelo. V nadaljnjih raziskavah bi bilo smiselno optimizirati postopek izolacije LA in poskusiti s separacijo z vakuumsko destilacijo.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] P. McKeown, M.D. Jones, The Chemical Recycling of PLA: A Review, *Sustainable Chemistry* 1 (2020) 1–22. <https://doi.org/10.3390/suschem1010001>.
- [2] S. Wang, J. Li, X. Li, Y. Tu, Recent advances in the chemical recycling of polyesters, *Fundamental Research* 5 (2025) 935–950. <https://doi.org/10.1016/j.fmre.2024.05.014>.
- [3] V. Nagarajan, A.K. Mohanty, M. Misra, Perspective on Polylactic Acid (PLA) based Sustainable Materials for Durable Applications: Focus on Toughness and Heat Resistance, *ACS Sustain Chem Eng* 4 (2016) 2899–2916. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00321>.
- [4] L. Ranakoti, B. Gangil, S.K. Mishra, T. Singh, S. Sharma, R.A. Ilyas, S. El-Khatib, Critical Review on Polylactic Acid: Properties, Structure, Processing, Biocomposites, and Nanocomposites, *Materials* 15 (2022) 4312. <https://doi.org/10.3390/ma15124312>.
- [5] H. Tsuji, Poly(Lactic Acid), in: *Bio-Based Plastics*, Wiley, 2013: pp. 171–239. <https://doi.org/10.1002/9781118676646.ch8>.
- [6] D. Garlotta, A Literature Review of Poly(Lactic Acid), *J Polym Environ* 9 (2001) 63–84. <https://doi.org/10.1023/A:1020200822435>.
- [7] R. Mehta, V. Kumar, H. Bhunia, S.N. Upadhyay, Synthesis of Poly(Lactic Acid): A Review, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* 45 (2005) 325–349. <https://doi.org/10.1080/15321790500304148>.
- [8] K. Stefaniak, A. Masek, Green Copolymers Based on Poly(Lactic Acid)—Short Review, *Materials* 14 (2021) 5254. <https://doi.org/10.3390/ma14185254>.
- [9] M.A. Macchione, D. Aristizabal Bedoya, F.N. Figueroa, M.C. Strumia, Synthetic and semi-synthetic polymers for pharmaceutical applications, in: *Advances and Challenges in Pharmaceutical Technology*, Elsevier, 2021: pp. 45–73. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820043-8.00005-0>.
- [10] Editor, Advantages and Disadvantages of PLA, (2020). <https://bioplasticsnews.com/2020/06/09/polylactic-acid-pla-dis-advantages/> (accessed May 30, 2025).
- [11] F. Sasse, G. Emig, Chemical Recycling of Polymer Materials, *Chem Eng Technol* 21 (1998) 777–789. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4125\(199810\)21:10<777::AID-CEAT777>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4125(199810)21:10<777::AID-CEAT777>3.0.CO;2-L).
- [12] DSC-A Beginner's Guide, (n.d.). <https://www.s4science.at/wordpress/wp-content/uploads/2018/10/DSC-Beginners-Guide.pdf> (accessed May 30, 2025).
- [13] Labtim, Diferenčna dinamična kalorimetrija DSC. <https://labtim.si/termicna-analiza/diferencna-dinamicna-kalorimetrija-dsc/> (accessed May 30, 2025).

-
- [14] Fakulteta za tehnologijo polimerov. <https://www.ftpo.eu/> (accessed May 30, 2025).
- [15] Labtim, Termogravimetrična analiza TGA. <https://labtim.si/termicna-analiza/termogravimetricna-analiza-tga/> (accessed May 30, 2025).
- [16] LibreTexts Chemistry, Thermogravimetric analysis (TGA). [https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization__CHM_412_Collaborative_Text/Thermal_Analysis/Thermogravimetric_analysis_\(TGA\)](https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization__CHM_412_Collaborative_Text/Thermal_Analysis/Thermogravimetric_analysis_(TGA)) (accessed May 30, 2025).
- [17] RTI LABORATORIES, FTIR Analysis. <https://rtilab.com/techniques/ftir-analysis/> (accessed May 30, 2025).
- [18] mrc LABORATORY-INSTRUMENTS, What is Rotary Evaporator?. <https://www.mrclab.com/what-is-rotary-evaporator> (accessed May 30, 2025).
- [19] M.N. Siddiqui, L. Kolokotsiou, E. Vouvoudi, H.H. Redhwi, A.A. Al-Arfaj, D.S. Achilias, Depolymerization of PLA by Phase Transfer Catalysed Alkaline Hydrolysis in a Microwave Reactor, *J Polym Environ* 28 (2020) 1664–1672. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01716-9>.
- [20] V. CHEN, P. MA, The effect of surface area on the degradation rate of nanofibrous poly(l-lactic acid) foams, *Biomaterials* 27 (2006) 3708–3715. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.02.020>.

SEZNAM SLIK

| | |
|--|----|
| Slika 1: Ponavljajoča enota PLA [3] | 3 |
| Slika 2: Trije različni laktidi [7] | 4 |
| Slika 3: Postopki sinteze PLA [8] | 4 |
| Slika 4: Azeotropna kondenzacija [8] | 5 |
| Slika 5: Mesta cepitve vezi [8] | 6 |
| Slika 6: Kationski mehanizem ROP [8] | 7 |
| Slika 7: Anionski mehanizem ROP [8] | 7 |
| Slika 8: Koordinacijski mehanizem ROP [8] | 8 |
| Slika 9: Mehanizmi hidrolizne razgradnje PLA večjih dimenzij: a) razgradnja na površini, b) erozija v razsutem stanju in c) jedrna erozija v razsutem stanju [5] | 11 |
| Slika 10: Depolimerizacija PLA lončka | 13 |
| Slika 11: Naprava Metter Toledo DSC 2 [14] | 15 |
| Slika 12: Naprava Metter Toledo TGA/DSC 3+ [14] | 15 |
| Slika 13: Infrardeči spektrometer Perkin Elmer Spectrum 65 [14] | 16 |
| Slika 14: Rotavapor Heidolph Laborota 4000 efficient | 17 |
| Slika 15: Ostanke delcev vzorca 3 (levo) in vzorca 2 (desno) | 20 |
| Slika 16: Postopek vakuumske filtracije | 20 |
| Slika 17: Nerazpadli delci vzorca 4 (levo zgoraj), vzorca 5 (desno zgoraj), vzorca 6 (desno spodaj) in vzorca 7 (levo spodaj) | 21 |
| Slika 18: Ostanek delcev vzorca 1 (levo) in vzorca 4 (desno) po uporabi rotavaporja | 22 |
| Slika 19: DSC test vzorca PLA lončka | 23 |
| Slika 20: TGA test vzorca PLA lončka | 24 |
| Slika 21: FTIR vzorca PLA lončka | 25 |
| Slika 22: FTIR spekter vzorca 2 | 25 |
| Slika 23: FTIR spekter za vzorec 3 | 25 |
| Slika 24: FTIR spekter za vzorec 4 | 26 |
| Slika 25: FTIR spekter vzorca 4 po uporabi rotavaporja | 26 |
| Slika 26: FTIR spekter vzorca 5 | 27 |
| Slika 27: FTIR spekter vzorca 6 | 27 |
| Slika 28: FTIR spekter vzorca 7 | 27 |

SEZNAM TABEL

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Poimenovanje vzorcev in parametri izvedenih reakcij | 12 |
| Tabela 2: Vpliv koncentracije topila na čas reakcije | 18 |
| Tabela 3: Vpliv vrste katalizatorja na čas reakcije | 18 |
| Tabela 4: Vpliv koncentracije katalizatorja na čas reakcije | 19 |
| Tabela 5: Vpliv debeline delcev na čas reakcije | 19 |
| Tabela 6: Razgradnja PLA vzorcev | 22 |
| Tabela 7: Procesni pogoji uparjanja vzorcev in opažanja | 22 |
| Tabela 8: Diferenčna dinamična kalorimetrija – zbrani podatki za PLA lonček | 23 |
| Tabela 9: Termogravimetrična analiza – zbrani podatki za PLA lonček | 24 |
| Tabela 10: Karakteristični vrhovi za PLA | 24 |

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

$m_{PLA,0}$ - začetna masa PLA (g)

$m_{PLA,f}$ - končna masa PLA (g)

T_m - temperatura taljenja

T_g - temperatura steklastega prehoda

T_h - temperatura hidrolizne razgradnje

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

FTPO - Fakulteta za tehnologijo polimerov

PLA - polimlečna kislina

LA - mlečna kislina

LLA - L-laktid

DLA - D-laktid

MLA - mezo-laktid

DSC - diferenčna dinamična kalorimetrija

TGA - termogravimetrična analiza

FTIR - infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo

ROP - polimerizacija z odpiranjem obroča

S_N2 – nukleofilna substitucija