

PROUČAVANJE MOGUĆNOSTI MIKROTALASNE POLIMERIZACIJE MONOMERA NA OSNOVU OBNOVLJIVIH SIROVINA

Vladan Mičić, Milovan Jotanović, Ivan Ristić, Radmila Radičević, Suzana Cakić, Branka Pilić, Aleksandra Miletić

Izvod: Polilaktid spada u grupu biorazgradivih i biokompatibilnih polimera i može se razložiti na neškodljivu komponentu, mlečnu kiselinu, što omogućava njegovu primenu u najrazličitijim oblastima. Razvoj novih metoda sinteze polilaktida može proširiti područje primene ovog polimera i učiniti njegovu upotrebu ekonomičnijom. Upotreba mikrotalasa u sintezi polimera može skratiti vreme polimerizacije na svega 10 do 30 minuta štedeći veliku količinu energiju. U ovom radu polilaktid je sintetisan u mikrotalasnom reaktoru, koristeći frekvenciju od 2.45 GHz i snagu od 150 W. FTIC analiza je potvrdila strukturu dobijenog polilaktida, a toplotna svojstva su proučavana metodom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije. Vrednost temperatura prelaska u staklasto stanje i temperatura kristalizacije dobijenog polimera zavise od molskog odnosa monomera (L-laktida) i katalizatora (kalaj-oktoata).

Ključne reči: polilaktid, obnovljive sirovine, mikrotalasna polimerizacija

Uvod

Svakodnevnim povećavanjem broja stanovnika, kao i razvojem novih tehnologija javlja se sve veća potreba za polimernim materijalima na osnovu obnovljivih sirovina. Smanjivanje fosilnih sirovina (nafta, uglj) od kojih se dobijaju monomeri za sintezu konvencionalnih polimera ali i sve veća količina otpada zbog nemogućnosti reciklaže istih, navelo je naučnike na istraživanje alternativnih izvora sirovina i razvijanje tehnologije proizvodnje polimernih materijala na osnovu obnovljivih sirovina. Prednost ovako dobijenih polimera u odnosu na konvencionalne polimere jeste činjenica da se dobijaju iz obnovljivih sirovina (biljnih) što predstavlja veliku uštedu energije pri proizvodnji. Takođe, velika prednost biopolimera jeste i biorazgradivost odnosno zbog svoje strukture i sirovina iz kojih su dobijeni, biopolimeri se mogu razgraditi u potpunosti pomoću mikroorganizama smanjujući tako količinu otpada uz minimalan negativan uticaj na okolinu. Posebnu pažnju naučne i stručne javnosti zavređuje polilaktid, koji se dobija polimerizacijom laktida, cikličnog diestra mlečne kiseline. Polilaktid je biorazgradiv (alifatična poliestarska osnova je naročito osetljiva na hidrolizu pod uticajem vode i toplote) ali i biokompatibilan, jer njegova hidroliza u fiziološkim medijima daje mlečnu kiselinu, netoksičnu komponentu koje se iz organizma eliminiše kroz Krebsov ciklus kao H₂O i CO₂. Za industrijsku sintezu mlečna kislina se može dobiti fermentacijom iz obnovljivih izvora (veoma povoljna okolnost) kao što su kukuruz, šećer, surutka, skrob krompira itd. (Mobley, 1994). Monomer laktid sa dobija fermentacijom ugljenih hidrata pomoću mikroorganizama. Vrste roda *Lactobacillus* su veoma poznate industrijske bakterije za ovu fermentaciju. Brojne

studije su pokazale da je moguća sinteza poli(laktida) koja je katalizovana specifičnim enzimima (MacDonald i sar., 1996), kao što je proteaza K (proteaza iz gljive *Tritirachium album*). Zbog postojanja hiralnog ugljenikovog atoma, mlečna kiselina se javlja u dve različite konfiguracije, S i R-mlečna kiselina, i stoga se tri različita laktida mogu formirati: L(-)-laktid (S,S), D(+)-laktid (R,R) i optički neaktivan mezo-laktid (R,S).

Kombinacija veoma pogodnih fizičkih svojstava i biorazgradivost čini polilaktid pogodnim za primene kao ambalažnog materijala (Hayashi, 1994), jer biorazgradivi polimeri mogu ponuditi rešenje za ekološke probleme sa biorezistentnim otpadom. Fleksibilan film, kruta ambalaža, čaše za piće i flaše su reprezentativni proizvodi koji se već nalaze na tržištu. Polimeri na osnovu laktida su interesantni za medicinske primene kao što je hirurški konac (Pennings i sar., 1993), implantati za fiksaciju kostiju (Winet i Bao, 1998) i sistem kontrolisane raspodele lekova (Herrmann i Bodmeier, 1995). Mogućnost enzimske razgradnje polilaktida i njegova mehanička svojstva, koja se mogu porediti svojstvima poli(etilena) i poli(stirena), omogućavaju upotrebu polilaktida u poljoprivedi kao zaštitni film od smrzavanja ili isušivanja ili pak u svakodnevnom životu kao materijal za pakovanje.

Pošto mlečna kiselina ima i karboksilnu i hidrosilnu grupu, ona dobro polimerizuje kroz polikondenzacionu reakciju (Alan i Sjostrom, 1980). α -Hidroksi kiseline se mogu direktno prevesti u linearne polimere intermolekulskom esterifikacijom. U zavisnosti od molskih masa, polikondenzati su čvrsto-tečni sistemi. Jedino polimeri male molske mase se mogu dobiti direktnom kondenzacijom odgovarajuće α -hidroksi kiseline; zbog toga se isključivo, ciklični laktoni ili karbonati koriste u polimerzaciji otvaranja prstena za dobijanje polimera velikih molskih masa. Da bi se obezbedila dobra polimerizabilnost, monomer mora biti izuzetno čist i neophodno je ukloniti vodu i kiseline. Termosinteza polilaktida je dug proces, može da traje i više od 10 sati, što dodatno otežava veću primenu polilaktida. Zbog toga se sve više proučavaju alternativni načini zagrevanja i razvijaju se novi postupci polimerizacije laktida (Ristić i sar., 2011). U savremenim laboratorijama zbog niza prednosti, u odnosu na konvencionalne izvore toplote, mikrotalasno zagrevanje počinje zauzimati vrlo važno mesto (Stanisavljev, 2009). Velika ubrzanja hemijskih procesa vođenih u mikrotalasnom polju omogućavaju vođenje velikog broja sinteza u veoma kratkom roku što omogućava i brzu optimizaciju procesa. Prednost mikrotalasnog zagrevanja u odnosu na konvencionalne izvore toplote je fokusirano predavanje energije čije vreme trajanja može da se skрати i nekoliko stotina puta, homogeno zagrevanje reakcione smeše, izuzetno velika energija prenosa u jedinici vremena, poboljšanje reakcionog prinosa, mogućnost velikog ubrzanja procesa, sinteza bez korišćenja velikih količina rastvarača.

Cilj ovog rada je proučavanje mogućnosti sinteze polilaktida korišćenjem mikrotalasnog zagrevanja. Rad obuhvata i analizu dobijenih polimera metodama FTIC spektrofotometrije i diferencijalne skenirajuće kalorimetrije.

Materijal i metode rada

Biorazgradivi polimeri sintetisani su na osnovu L-laktida ((3S)-*cis*-3,6-dimetil-1,4-dioksan-2,5-dion), proizvođača *Sigma-Aldrich Wisconsin*, čistoće 98% uz korišćenje

katalizatora kalaj(II)-2-etil heksanoata (kalaj-oktoat), čistoće 99,9%, gustine 1,251 g cm⁻³ na 25 °C.

Ispitivanje strukture dobijenih uzoraka izvedeno je FTIC metodom na instrumentu Bomem Hartmann & Braun MB-modela. Uzorak je sprasjen sa KBr (0,5 mg uzorka sa 150 mg KBr) i presovan pod vakuumom. Snimanje je vršeno u opsegu talasnih dužina od 400 do 4000 cm⁻¹. Toplotna svojstva sintetisanih polilaktida su analizirana na DSC Q20 uređaju, TA Instruments. Korišćene su hermetički zatvorene aluminijske posudice sa 3-5 mg uzorka. Uzorci su snimani od 35 °C do 200 °C u dinamičkom režimu pri brzini zagrevanja 10 °C min⁻¹. Prazne posudice su korišćene kao referentni uzorak. Kalibracija uređaja je izvršena pomoću indijuma.

Rađene su sinteze sa različitim moljskim odnosima monomer/katalizator ([M]/[K]) i sa različitim vremenima polimerizacije, tabela 1.

Tabela 1. Vreme polimerizacije laktida pri različitim odnosima monomer/katalizator
 Table 1. Polymerisation time of lactide with different molar ratio of monomer/catalyst

Molski odnos [M]/[K] Moll ratio [M]/[K]	Vreme polimerizacije (min) Polymerisation time (min)			
	5	10	15	30
1000	PLA-1-5	PLA-1-10	PLA-1-15	PLA-1-30
5000	PLA-5-5	PLA-5-10	PLA-5-15	PLA-5-30
10000	PLA-10-5	PLA-10-10	PLA-10-15	PLA-10-30

Sinteza pomoću mikrotalasa je izvođena u fokusnom mikrotalasnem reaktoru "Discover", CEM Corporation, Matthews, North Carolina, US. Frekvencija i primenjena snaga su 2,45 GHz i 30 W, respektivno. Kontrola temperature je vršena pomoću infra-crvenog sistema za merenje u masi i održavana na 110°C.

Rezultati istraživanja i diskusija

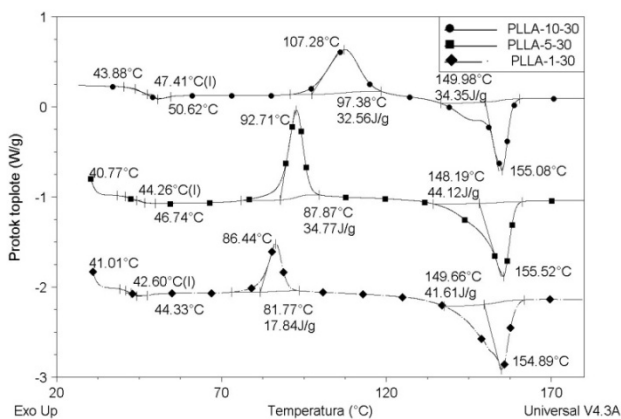
U FT-IC spektru monomera laktida pojavljuje se traka koja potiče od valencionih C=O vibracija iz cikličnog dilaktona (laktida) na 1770 cm⁻¹ pri čemu se pojavljuje i njegov overton na oko 3511 cm⁻¹. Otvaranjem prstena ova keto grupa iz laktonskog oblika prelazi u oblik alifatičnog estra i njena frekvencija se pomera na 1756 cm⁻¹. Pri tom se gubi i njen overton, odnosno biva prekriven pojačanom apsorpcijom u oblasti 3700-3120 cm⁻¹, koja potiče od valencione apsorpcije OH-grupe. Pojava OH-grupe u molekulima poli(L-laktida) praćena je i pojavom deformacionih vibracija u njegovom spektru: δOH na 1455 cm⁻¹ i γOH na 756 cm⁻¹, kojih nema u spektru monomera L-laktida. Traka koja se javlja na 1267 cm⁻¹ u spektru L-laktida potiče od valencionih asimetričnih C-O-C vibracija pomera se na 1187 cm⁻¹ u alifatičnom polimernom lancu poli(L-laktida). Takođe, simetrične valencione vibracije iste ove grupe C-O-C iz laktonskog oblika apsorbuju na 1099 cm⁻¹. Otvaranjem prstena monomera u toku polimerizacije i prelaskom u alifatični oblik C-O-C simetrične valencione vibracije u spektru poli(L-laktida) se pomeraju na 1090 cm⁻¹.

U tabeli 2 data su toplotna svojstva sintetisanih uzoraka polilaktida dobijenih na osnovu DSC rezultata.

Tabela 2. Toplotna svojstva sintetisanih uzoraka polilaktida
 Table 2. Thermal properties of synthesised polylactides

Uzorak Sample	T _g [°C]	T _c [°C]	T _m [°C]
PLA-1-5	40.01	/	149.58
PLA-1-10	41.29	/	152.36
PLA-1-15	42.58	85.23	154.78
PLA-1-30	42.60	86.44	154.89
PLA-5-5	42.01	/	155.77
PLA-5-10	43.57	89.65	154.98
PLA-5-15	43.61	91.01	155.03
PLA-5-30	44.26	92.71	155.52
PLA-10-5	45.96	105.48	155.69
PLA-10-10	46.78	105.66	155.32
PLA-10-15	47.45	106.33	155.81
PLA-10-30	47.41	107.28	155.08

#T_g-temperatura prelaska u staklasto stanje
 T_c-temperatura kristalizacije
 T_m-temperatura topljenja



Graf. 1. DSC termogrami sintetisanih uzoraka polilaktida sa različitim molskim odnosom monomera i katalizatora, [M]/[K]

Graph. 1. DSC graph of synthesised polylactide with different monomer/catalyst ratios, [M]/[K]

Na osnovu dobijenih rezultata analize toplotnih svojstava polilaktida može se zaključiti da sa porastom odnosa [M]/[K] raste i vrednost temperatura prelaska u staklasto stanje i temperaturakristalizacije, slika 1. Takođe, se zapaža trend porasta pomenutih temperatura i sa povećanjem vremena polimerizacije. Na vrednost temperature topljenja nije uočen uticaj odnosa [M]/[K] kao ni vremena polimerizacije.

Zaključak

Na osnovu prikazanih rezultata može se izvesti opšti zaključak o uspešnosti razvitka metode sinteze polilaktida korišćenjem mikrotalasnog zagrevanja. FTIC metoda je potvrdila molekulsku strukturu dobijenog polilaktida, a odsustvo traka koje potiču od apsorpcije monomer laktida potvrđuju veliki stepen konverzije. Prisustvo kristalnih domena kao i niska temperatura topljenja utvrđeni DSC analizom, čini ove polimera adekvatnim za korišćenje u medicini i farmaceutskoj industriji. Sama činjenica da se ovaj rad bavi prevazilaženjem problema sinteze polimera na osnovu obnovljivih sirovina čini ga delom u borbi za zaštitu životne sredine i smanjenju potrošnje fosilnih resursa. Jasno je da će se u budućnosti veliki deo polimernih materijala dobijati upravo iz obnovljivih sirovina, pa je zato i bitno krenuti u proučavanje postupaka sinteze ovih materijala u cilju povećanja ekonomičnosti postojećih i iznalaženje novih, jeftinijih, načina polimerizacije.

Napomena

Istraživanja u ovom radu deo su projekata: "Unapređenje energetske efikasnosti sinteze biorazgradivih polimera u mikrotalasnom polju" broj 19/6-030/3-2-17/14 koje sufinansira Ministarstvo nauke i tehnologije Republike Srpske i "Višeskalno strukturiranje polimernih nanokompozita i funkcionalnih materijala primenom različitih prekursora" III45022 koji finansira Ministarstvo prosvete, nauku i tehnološkog razvoja, Republike Srbije.

Literatura

- Mobley D. P. (1994) Plastic from microbes; Microbial synthesis of polymers and polymer precursors, Hanser publishers: New York.
- MacDonald R., McCarthy S., Gross R. (1996) Enzymatic Degradability of Poly(lactide): Effects of Chain Stereochemistry and Material Crystallinity, *Macromolecules*, 29, 7356-7361.
- Hayashi T. (1994) Biodegradable polymers for biomedical uses, *Proress in Polymer Science*, 19, 663-702.
- Pennings J. P., Dijkstra H., Pennings A. J. (1993) Preparation and properties of absorbable fibres from l-lactide copolymers, *Polymer*, 34, 942-951.
- Herrmann J., Bodmeier R. (1995) The effect of particle microstructure on the somatostatin release from poly(lactide) microspheres prepared by a W/O/W solvent evaporation method, *Journal of Controlled Release*, 36, 63-71.
- Alan R., Sjostrom E. (1980) Condensation of glycolic, lactic and 2-hydroxybutanoic acids during heating and identification of the condensation products by GLC-MC, *Acta Chemica Scandinavica*, 334, 633-636.
- Ristić I., Tanasić Lj., Nikolić Lj., Cakić S., Ilić O., Radičević R., Budinski-Simendić J. (2011) The Properties of Poly(L-Lactide) Prepared by Different Synthesis Procedure, *Journal of Polymers and the Environment*, 19, 419-430.

Stanisavljev D. R. (2009) Fiziko hemijski procesi u mikrotalasnom polju, Hem. Ind. 63 (5a) 489–498.

STUDY OF MICROWAVE POLYMERIZATION OF MONOMERS BASED ON RENEWABLE RESOURCES

Vladan Mičić, Milovan Jotanovi, Ivan Ristić, Radmila Radičević, Suzana Cakić, Branka Pilić, Aleksandra Miletić

Abstract

Poly lactide belongs to the biodegradable and biocompatible polymers, and degrade to harmless component, lactic acid, which allows their use in various areas. The development of new methods for the synthesis of poly lactide can further extend the application of this polymer and makes its use more economical. The use of microwaves in the synthesis of the polymer can reduce the polymerization time of only 10 to 30 minutes and save a large amount of energy. In this paper, poly lactide is synthesized in a microwave reactor, using a frequency of 2,45 GHz and a power of 150 W. FITR analysis confirmed the structure of the resulting poly lactide and the thermal properties were studied using differential scanning calorimetry.

Key words: poly lactide, renewable resources, microwave polymerisation