

DOBIJANJE RAZGRANATIH KOPOLIESTARA OD RICINUSOVOG ULJA KAO INICIJATORA

Tanasić Ljiljana, Vukić Nevena, Aleksić Vojislav, Teofilović Vesna, Erceg Tamara, Manjenčić Darko, Budinski-Simendić Jaroslava

Izvod: Korišćenje obnovljivih sirovina, kao što je biomasa, za proizvodnju polimera može da ima i ekološke i ekonomske prednosti. Cilj ovog rada je bila sinteza obnovljivih kopolimera na osnovu monomera L-laktida i ricinusovog ulja kao inicijatora. U sirovinskom sastavu uzoraka maseni odnos monomera L-laktida i inicijatora ricinusovog ulja bio je u opsegu od 4,53 do 21,5. Polimerizacija otvaranjem prstena je izvršena u mikrotalasnom reaktoru primenom kalaj(II)etilheksanoata kao katalizatora. Molske mase dobijenih zvezdastih polimera su određene pomoću SEC metode. Toplotna svojstva razgranatih polimera određena su metodom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije. Molske mase razgranatog polimera rastu sa porastom masenog odnosa laktida i ricinusovog ulja.

Ključne reči: zvezdasti polimeri, mikrotalasna sinteza, PLLA, ricinusovo ulje, obnovljive sirovine

Uvod

Poliestri na osnovu obnovljivih sirovina imaju hidrofobne osnovne lance sa hidrolitički labilnim anhidridnim ili estarskim vezama koje mogu da hidrolizuju u monomer ukoliko se postave u fiziološko okruženje. Poli(L-laktid) (PLLA) je linearni alifatski poliestar koji se uobičajeno dobija polimerizacijom L-laktida po mehanizmu otvaranja prstena. Biodegradabilan je i bioadsorbujući materijal, a osnovna mu je odlika da nema funkcionalne grupe u osnovnom lancu koje bi bile dostupne za hemijsko reagovanje (Williams, Hillmyer, 2008.). Stoga su razvijene različite strategije za dobijanje funkcionalnog PLLA, kao što su na primer, kopolimerizacija sa funkcionalnim monomerom po mehanizmu otvaranja prstena, zatim upotreba funkcionalnih inicijatora kao i razni načini modifikovanja nakon polimerizacije (Takashi i sar., 2011.). Zvezdasti poliestar polioli na osnovu polilaktida mogu da se dobiju ukoliko se kao inicijatori koriste prirodna ulja koja u svojim molekulima imaju najmanje tri hidroksilne grupe. Cilj ovog rada je bila sinteza zvezdastih polimera na osnovu ricinusovog ulja i PLLA u mikrotalasnom reaktoru uz kalaj(II)etilheksanoat kao katalizator.

Ljiljana Tanasić, (autor za kontakte), Visoka poljoprivredna škola strukovnih studija Šabac, Srbija (ljiljana3101@open.telekom.rs)

Nevena Vukić, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Srbija (nevena.vukic@gmail.com)

Vojislav Aleksić, Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet, Zvornik, Republika Srpska, BiH (profvalesic@gmail.com)

Tamara Erceg Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Srbija (ercegt7@gmail.com)

Vesna Teofilović, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Srbija (vesnavele@gmail.com)

Darko Manjenčić, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Srbija (manjend@gmail.com)

Jaroslava Budinski-Simendić, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Srbija (jarkamer@gmail.com)

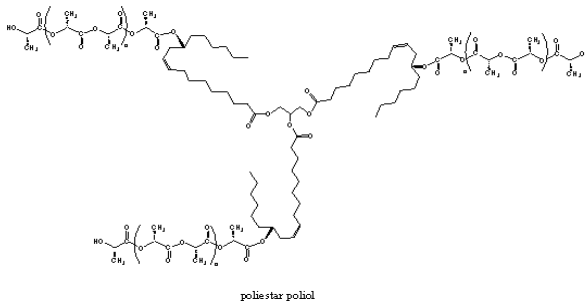
Materijali i metode rada

Korišćen je monomer (3S)-cis-3,6-dimetil-1,4-dioksan-2,5-dion, L-laktid (LA) proizvođača Sigma-Aldrich Wisconsin, čistoće 98%. Molska masa 144 g/mol. Ricinusovo ulje (CO), molska masa 900 g/mol, proizvođač Galafarm, Skoplje. Katalizator kalaj(II)-2-etilheksanoat(kalaj-oktoat), čistoće 99,9% dobijen od Sigma-Aldrich. Svi rastvarači su dobijeni od Merck Chemical Co. Sirovinski sastav uzoraka je projektovan tako da je maseni odnos monomera L-laktida i inicijatora ricinusovog ulja bio u opsegu od 4,53 do 21,5. U laboratorijsku epruvetu se stavlja približno 5 g L-laktida, zatim je dodavan 1,25 ml katalizatora i unapred izračunata količina ricinusovog ulja. Za svaku seriju sa istim sirovinskim sastavom tri kivete sa reakcionim smešama i katalizatorom postavljane su u mikrotalasni reaktor i omogućene su različite dužine trajanja sinteze. Reakcija se odvijala u mikrotalasnom reaktoru na 80 W i 2.45 GHz. Reakciona vremena su bila u intervalu od 10 do 50 minuta zavisno od sirovinskog sastava uzorka. Za određivanje srednjih molskih masa (M_n) i indeksa polidisperznosti sintetisanih poliestara korišćen je SEC instrument Agilent 1100 sistem sa detektorom RID 1200 i kolonama ZORBAX PSM 300. Kao protočni rastvarač je korišćen tetrahidrofuran. Korišćeni su polistirenski standardi za kalibraciju seta kolona. Za ispitivanje toplotnih svojstava sintetisanih poliestara korišćen je uređaj Q20, TA Instruments od 25 °C do 250 °C. Brzina zagrevanja iznosila je 10 °C u minuti. Izvršena je standardna kalibracija instrumenta pomoću indijuma.

Rezultati istraživanja i diskusija

Zvezdasti polimeri mogu da se dobiju ukoliko se kao inicijatori koriste prirodna ulja koja imaju najmanje tri hidroksilne grupe. Struktura dobijenih uzoraka poliestar poliola sa hidrofobnim razgranatim jezgrom ricinusovog ulja i lanaca PLA kao ručica data je na Slici 1. DSC krive uzoraka sa masenim odnosom monomera i inicijatora 15,62 sintetisanih u mikrotalasnom reaktoru sa različitim dužinama trajanja reakcije po mehanizmu otvaranja prstena date su na Slici 2. Ustanovljeno je da su molske mase dobijenih polimera uticale na vrednosti temperatura prelaska u staklasto stanje. Srednje brojne molske mase polimera date su u Tabeli 1. za uzorke sa različitim masenim odnosima monomera L-laktida i inicijatora ricinusovog ulja u toku različite dužine trajanja polimerizacije. U Tabeli 1 date su vrednosti srednjih brojnih molskih masa i indeksi polidisperznosti sintetisanih uzoraka. Određeno je da su vrednosti molskih masa u rasponu od 4567 do 21692 g mol⁻¹ i da svi uzorci imaju relativno usku raspodelu molskih masa. Sintetisani materijali su podesni za primene u inženjerstvu tkiva, a posebno kao materijali za kontrolisano otpuštanje lekova. Dobijeni razgranati poliestar polioli sa manjim molskim masama mogu da se koriste kao injektabilni polimeri u inženjerstvu tkiva jer su ispod kritične vrednosti te mogu da imaju vrednost viskoznosti koja je adekvatna za proticanje kroz injekcionu iglu (Amsden, 2010.). Zvezdasti polimeri manjih molskih masa imaju niže vrednosti viskoznosti rastopa od linearnih polimera iste molske mase (Sokolsky-Papkov, Domb, 2008.). Polimeri velike molske mase sa druge strane su povoljni za dobijanje kvalitetnih mikrosfera za primene kao

nosača lekova. Prednost mikrotalasne sinteze je pre svega u mogućnosti kontrole reakcionih uslova, ravnomernom i selektivnom zagrevanju reaktanata, manjoj osetljivosti sinteze na primese i boljem kvalitetu dobijenog polimera.



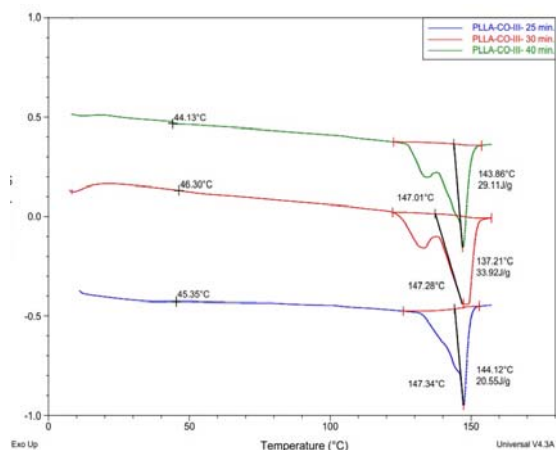
Slika 1. Struktura zvezdastih poliester poliola sa hidrofobnim centralnim jezgrom od ricinusovog ulja i lancima PLLA kao ručicama.

Figure 1. The structure of star-shaped polyester polyols with hydrophobic castor oil central core and PLLA arms.

Tabela 1. Srednje brojne molske mase Mn i indeksi polidisperznosti za zvezdaste poliester sa različitim masenim odnosom L-laktida i ricinusovog ulja.

Table 1. The average molecular mass Mn and polydispersity index Q for star-shaped polyester based on different mass ratio of L-lactide and castor oil.

Naziv uzorka	Maseni odnos monomera i inicijatora	Trajanje sinteze (min)	Q	Mn (g mol ⁻¹)
PLLA-CO-10	4,53	10	1.24	4567
PLLA-CO 15	4,53	15	1.37	5012
PLLA-CO-20	4,53	20	1.31	5588
PLLA-CO-15	6,85	15	1.02	6981
PLLA-CO-20	6,85	20	1.07	7358
PLLA-CO-25	6,85	25	1.09	7068
PLLA-CO-25	15,62	25	1.10	13598
PLLA-CO-30	15,62	30	1.09	14638
PLLA-CO-40	15,62	40	1.17	14687
PLLA-CO-30	21,25	30	1.14	19876
PLLA-CO-40	21,25	40	1.12	20933
PLLA-CO-50	21,25	50	1.18	21692



Slika 2. DSC krive uzoraka sa masenim odnosom monomera i inicijatora 15,62 sintetisanih u mikrotalasnom reaktoru sa razlicitim duzinama trajanja reakcije.

Figure 2. DSC curve of sample with mass ratio of monomer and initiator 15,62 synthesized in microwave reactor for different reaction time.

Zaključci

Da bi dobili biodegradabilni zvezdasti poliestar polioli za specijalne namene na osnovu monomera L-laktida i inicijatora ricinusovog ulja razvijena je mikrotalasna sinteza u masi korišćenjem kalaj(II)2-etilheksanoata kao katalizatora. Ustanovljeno je da su dobijene molske mase uzoraka zavisile od masenog odnosa monomera i inicijatora. Za polimere sa manjim molskim masama hidrofobno zvezdasto jezgro ricinusovog ulja čini znatan maseni udeo. U našem radu maseni odnos monomera i inicijatora je bio u opsegu od 4,53 do 21,5, a dobijene srednje brojne molske mase M_n bile su u opsegu od 5000 g mol^{-1} do 20000 g mol^{-1} . Činjenica da se proizvodi na bazi obnovljivih sirovina potpuno uključuju u kružni tok materije u prirodi je i njihova osnovna prednost u odnosu na najveći deo sintetskih proizvoda na bazi nafte.

Literatura

- Amsden B., Liquid, Injectable, Hydrophobic and Biodegradable Polymers as drug delivery vehicles, *Macromolecular Bioscience*, 2010; 10, 825–835.
- Sokolsky-Papkov M., Domb A., Stereoisomeric effect on in vitro drug release from injectable poly(lactic acid-co-castor oil), *Polymer for advanced technologies*, 2008; 19: 671–679.
- Takashi T., Yoshimi H., Yanan Y., Hiroshi, U., Synthesis of branched poly(lactic acid) bearing a castor oil core and its plastisation effect on poly(lactic acid), *Polymer Journal*, 2011; 43, 425-430.
- Williams C., Hillmyer M., *Polymers from Renewable Resources*, *Polymer Review*, 2008, 48, 1-10.

Napomena

Istraživanja u ovom radu deo su projekta III 45022 koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

THE PREPARATION OF BRANCHED COPOLYESTERS FROM CASTOR OIL AS AN INITIATOR

Tanasić Ljiljana, Vukić Nevena, Aleksić Vojislav, Teofilović Vesna, Erceg Tamara, Manjenčić Darko, Budinski-Simendić Jaroslava

Abstract

Using renewable feedstocks, such as biomass, for the production of polymers can have both environmental and economic benefits. The goal of this project was to synthesize the renewable copolymers from monomer l-lactide and castor oil as an initiator. In sample formulation the mass ratio of the monomer to the initiator was in the range from 4,53 to 21,5. The ring-opening polymerization was carried in a microwave reactor using tin(II)2-ethylhexanoate as a catalyst. The molar masses of obtained star-shaped polymers were assessed using SEC method. The thermal properties of the branched polymer were evaluated using differential scanning calorimetry. The molecular mass of the branched polymer increased with increasing the feed ratio of lactide and castor oil.

Key words: star-shaped polymers, microwave synthesys, PLLA, castor oil, renewable resorces

Ljiljana Tanasić, (contact preson), High Agricultural School of Vocational Studies, Šabac, Serbia (ljiljana3101@open.telekom.rs)

Nevena Vukić, Faculty of Technology, University of Novi Sad, Serbia (nevena.vukic@gmail.com)

Vojislav Aleksić, Faculty of Technology Zvornik, University of East Sarajevo, B&H (profvalesic@gmail.com)

Tamara Erceg, Faculty of Technology, University of Novi Sad, Serbia (ercegt7@gmail.com)

Vesna Teofilović, Faculty of Technology, University of Novi Sad, Serbia (vesnavele@gmail.com)

Darko Manjenčić, Faculty of Technology, University of Novi Sad, Serbia (manjend@gmail.com)

Jaroslava Budinski-Simendić, Faculty of Technology, University of Novi Sad, Serbia (jarkamer@gmail.com)