

University of Groningen

Synthesis and properties of starch based biomaterials

Sugih, Asaf Kleopas

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2008

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Sugih, A. K. (2008). *Synthesis and properties of starch based biomaterials*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

Kunststoffen gemaakt van fossiele grondstoffen als olie en gas zijn zeer aantrekkelijke materialen voor een breed scala aan toepassingen. De productie van kunststoffen is sinds 1950 met bijna 10% per jaar gestegen. Na gebruik kunnen de materialen in het milieu eindigen en grote problemen veroorzaken. Dit, in combinatie met de huidige hoge prijzen voor de grondstoffen, heeft geleid tot een grote interesse voor biologisch afbreekbare alternatieven gemaakt uit hernieuwbare grondstoffen.

Biologisch afbreekbare polymeren op basis van zetmeel kunnen mogelijk bepaalde conventionele kunststoffen vervangen. Zetmeel is relatief goedkoop en te winnen uit een breed scala aan planten. Zetmeel is een polymeer bestaande uit anhydroglucose (AHG) eenheden. De AHG eenheden kunnen op een aantal manieren aan elkaar gekoppeld worden. Twee type polymeren zijn dominant aanwezig in zetmeel: amylose en amylopectine. Amylose is een lineair polymeer waarin de AHG eenheden hoofdzakelijk via α -D-(1,4)-glucoside bindingen verbonden zijn. Het amylopectine is een vertakt polymeer waarbij de vertakkingen via α -D-(1,6)-glucoside bindingen met de hoofdketen zijn verbonden. De verhouding amylose en amylopectine in zetmeel varieert en hangt grotendeels af van de plant waaruit het zetmeel gewonnen wordt.

Het gebruik van zetmeel voor verpakking materialen is momenteel beperkt, mede omdat het niet mogelijk is om films met goede mechanische eigenschappen te maken. Het zetmeel is daarnaast ook erg gevoelig voor water. Modificatie van zetmeel kan het aantal toepassingen sterk vergroten. Er zijn verschillende methodes beschikbaar om zetmeel te modificeren. Voorbeelden zijn thermo-plastificatie, menging met andere materialen, chemische modificaties en combinaties van deze methoden. Dit proefschrift beschrijft een aantal methodes om nieuwe polymere materialen op basis van zetmeel te maken.

Het chemisch grafting van biologisch afbreekbare polyesters op de zetmeel ketens zou kunnen leiden tot minder hydrofiele en dus minder water gevoelige materialen met betere mechanische eigenschappen. De synthese van dergelijke producten met een *in situ* katalytische ringopening polymerisatie (ROP) van geschikte monomeren als *b.v.* ϵ -caprolactone op de hydroxy-groepen van zetmeel is helaas niet eenvoudig. De belangrijkste redenen zijn de watergevoeligheid van de katalysatoren en het feit dat zetmeel slecht of zelfs onoplosbaar is in de typische organische oplosmiddelen die voor de ROP gebruikt worden. De toepassing van een alternatieve methode waarbij zetmeel eerst minder hydrofiel gemaakt wordt door de introductie van grote hydrofobe SiMe_3 groepen, gevolgd door de ROP met een polyester precursor en verwijdering van de SiMe_3 groepen

zou in theorie moeten leiden tot een hogere grafting efficiency. Om inzicht in het potentieel van deze benadering te krijgen is onderzoek verricht naar de ROP met een eenvoudig modelsysteem bestaande uit een beschermde mono-saccharide in plaats van zetmeel.

De resultaten voor het modelsysteem waar de ROP van *p*-dioxanone wordt geïnitieerd door de hydroxy-groepen van een beschermde mono-saccharide (1,2;3,4-di-O-isopropylidene- α -D-galactopyranose) met $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ als katalysator worden in **Hoofdstuk 2** beschreven. De polymerisaties werden tussen 60-100°C uitgevoerd en leverde vaste producten in geïsoleerde opbrengsten tussen de 30 en 96%. De opbrengst van de polymeren was een functie van de reactietemperatuur en de reactietijd, waarin hogere temperaturen (100°C) tot lagere opbrengsten leiden. De gemiddelde molecuul massa van de producten lag tussen de 970 en 6200 (7 - 58 monomeereenheden) en was een functie van de verhouding *p*-dioxanone/1,2;3,4-di-O-isopropylidene- α -D-galactopyranose (bij constante $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ concentratie). Een hogere verhouding leidde tot hogere molecuul massa's. De effecten van procesvariabelen (tijd, temperatuur en monomeer: monosaccharide verhouding) op de gemiddelde polymerisatie graad zijn gekwantificeerd met een statistisch model. Karakterisering van de producten met ^1H - en ^{13}C -NMR en MALDI-TOF massaspectrometrie toonden de aanwezigheid aan van de gewenste producten en daarnaast significante hoeveelheden van *p*-dioxanone polymeren met een isopropoxide eindgroep (20-30%).

De kennis verkregen met het modelsysteem is toegepast om ϵ -caprolactone te graften op zetmeel. De resultaten worden in **Hoofdstuk 3** in detail beschreven. De gevolgde procedure bestaat uit drie stappen: hydrofobisering van het zetmeel door de introductie van SiMe_3 groepen, gevolgd door *in situ* ROP met ϵ -caprolacton en daarna de verwijdering van de silyl groepen. De silylerings reactie werd bij 70°C uitgevoerd met hexamethyl disilazane (HMDS) in DMSO/tolueen mengsels. De substitutiegraad van de SiMe_3 groepen varieerde van laag tot middelhoog (degree of substitution, DS = 0.46-0.68). De grafting van ϵ -caprolactone aan het gesilyleerde zetmeel werd in THF bij 50°C uitgevoerd met $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ als katalysator. De polycaprolacton eenheden (PCL) van het verkregen poly- ϵ -caprolactone gesilyleerde zetmeel hadden een gemiddelde ketenlengte van 40-55 monomeereenheden (molecuul massa 4500-6300). De DS van de PCL ketens lag tussen de 0.21-0.72 en was afhankelijk van de ϵ -caprolacton/zetmeel verhouding. Er werden ook aanzienlijke hoeveelheden homopolymeer van ϵ -caprolacton met isopropyl eindgroepen gevormd. De grafting efficiency van de gewenste reactie was 28-58%. De silyl groepen van het poly- ϵ -caprolactone gesilyleerde zetmeel werden uiteindelijk succesvol verwijderd door middel van een milde behandeling met verdund zoutzuur in THF bij kamertemperatuur.

De esterificatie van zetmeel met carbonzuur derivaten is één van de oudste strategieën voor het verbeteren van zetmeeleigenschappen. In de meeste zetmeel esterificatie studies wordt gebruikt gemaakt van kleine carbonzuren (C1-C4), en in het bijzonder azijnzuur derivaten (C2). De acetaat esters zijn in het algemeen minder hydrofiel dan zetmeel. Echter de producten zijn nog steeds zeer bros, zelfs in aanwezigheid van plastificeermiddelen. Het gebruik van hogere (vet-) zuren resulteerde in producten met beduidend betere mechanische eigenschappen en hydrofobiciteit. De synthese van deze esters wordt in het algemeen uitgevoerd met vetzourchloriden die vrij duur en sterk corrosief zijn. Het gebruik van methyl en glyceryl esters resulteert in producten met een lage substitutiegraad. In **Hoofdstuk 4-5**, wordt een alternatieve methode voor de synthese van zetmeel esters met lange vetzuren beschreven.

Hoofdstuk 4 beschrijft de resultaten van een voorstudie naar de synthese van lange vetzuur esters uit maïszetmeel (zetmeel laureaat en zetmeel stearaat) met de vinyl esters van de vetzuren al reagens. De zetmeel esters werden bereid door het zetmeel met vinyl laureaat of vinyl stearaat in aanwezigheid van basische katalysatoren (Na_2HPO_4 , K_2CO_3 en Na-acetaat) in DMSO bij 110°C te laten reageren. De producten werden met ^1H -, ^{13}C -NMR en FT-IR gekarakteriseerd. De substitutiegraad varieert van 0.24 tot 2.96. De DS van de producten was een duidelijke functie van de keten lengte van de vetzuren, de vinyl-ester/zetmeel verhouding en het type katalysator. Bij lage vinyl-ester/zetmeel verhoudingen leidde een verhoging van de vinyl-ester concentratie in eerste instantie tot hogere DS waarden. Echter, bij verdere verhoging van de verhouding verminderde de DS, vermoedelijk als gevolg van een verlaging van de polariteit van het reactiemengsel. K_2CO_3 en Na-acetaat vertonen superieure activiteiten vergeleken met Na_2HPO_4 . Met deze katalysatoren worden voor zowel de laureaat als stearaat esters producten met een DS van boven de 2.4 verkregen.

In **Hoofdstuk 5**, wordt een systematische studie, inclusief statistische modellering, naar de synthese van lange vetzuur esters uit maïszetmeel (zetmeel laureaat en zetmeel stearaat). De thermische en mechanische eigenschappen van sommige representatieve producten zijn uitgebreid bepaald. De zetmeel esters werden bereid door zetmeel met vinyl laureaat of vinyl stearate in DMSO in de aanwezigheid van basische katalysatoren (Na_2HPO_4 , K_2CO_3 , en Na-acetaat) te laten reageren. De effecten van belangrijke procesvariabelen (vinyl ester/zetmeel molverhouding, reactietemperatuur, katalysator concentratie en katalysator basiciteit) op de DS zijn gekwantificeerd met een statistisch model ($R^2 \geq 0.96$ en P-waarde van $\leq 10^{-7}$). De DS van de producten is een sterke functie van de basiciteit van de katalysator. De temperatuur en de katalysator concentratie beïnvloeden de DS ook maar in mindere mate. Het gebruik van Na_2HPO_4 resulteerde in producten met een laag tot middelhoge DS (0.3-1.5 voor zetmeel laureaat, 0.07-1.5 voor zetmeel stearaat), terwijl het gebruik van de K_2CO_3 en Na-acetaat katalysatoren

resulteerde in producten met een middelhoog tot hoge DS waarden (2.1-2.9 voor zetmeel laureaat, 1.4-3.0 voor zetmeel stearaat). De producten met een hoge DS (2.26-2.39) zijn volledig amorf terwijl de producten met een DS van 1.45-1.75 nog gedeeltelijk kristallijn zijn. De thermische stabiliteit van de geësterificeerde producten is hoger dan die van zetmeel. Mechanische tests tonen aan dat de producten een treksterkte hebben variërend van 2.7-3.5 MPa, een uitrekking tot breuk van 3-26%, en een elasticiteit modulus van 46-113 MPa.

Het laatste hoofdstuk van dit proefschrift (**Hoofdstuk 6**) behandelt de menging van zetmeel en biologisch afbreekbare polymeren met reactieve compatibilisatoren. Als reactieve compatibilisatoren zijn twee polycaprolactone derivaten, PCL-g-glycidyl methacrylaat (PCL-GMA) en PCL-g-diethyl maleaat (PCL-g-DEM), gebruikt. De synthese van deze verbindingen wordt uitgebreid beschreven. De PCL gebaseerde compatibilisatoren werden bereid door reactie van laag moleculair PCL (M_w 3000) met glycidyl methacrylaat of diethyl maleaat in de aanwezigheid van een benzyolperoxide initiator bij 130°C. Er is een statistisch model ($R^2 = 0.957$ en P-waarde van $\leq 10^{-9}$) ontwikkeld waarmee de effecten van procesvariabelen (monomeer en initiator concentratie, wederzijdse oplosbaarheid van het monomeer in het gesmolten polymeer) op de functionalisatie graad (FD) van de GMA en DEM eenheden aan de PCL keten adequaat gekwantificeerd kunnen worden. De hoogste FD waarden (tot 45%) werden gevonden voor PCL-g-GMA bij relatief hoge GMA en BPO concentraties. De FD waarden voor PCL-g-DEM waren aanzienlijk lager (tot 7%). Beide reactieve compatibilisatoren verbeteren de interactie tussen de zetmeeldeeltes en de PCL matrix. Dit leidt tot verschillen in mechanische eigenschappen tussen gecompatibiliseerde mengsels en van de niet-gecompatibiliseerde mengsels van zetmeel en PCL. Zo is bijvoorbeeld de elastische modulus van de gecompatibiliseerde mengsels beduidend hoger (tot 430 MPa) dan die van niet-gecompatibiliseerde mengsels (320-340 MPa).