



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

ROZTOKOVÁ SYNTÉZA PLA

PLA SYNTHESIS IN SOLUTION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jan Svítíl

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.

BRNO 2016

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK0966/2015
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Jan Svítíl**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.**
Akademický rok: 2015/16

Název bakalářské práce:

Roztoková syntéza PLA

Zadání bakalářské práce zadání:

Literární rešerše zaměřená na možnosti polymerace laktidů v roztoku
Cílem práce je experimentální ověření možností těchto polymerací
Zformulovat závěry a návrhy dalšího postupu

Termín odevzdání bakalářské práce: 20.5.2016

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Jan Svítíl
student(ka)

doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2016

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

Abstrakt

Tato práce studuje syntézy polylaktidů metodou polymerace laktidů v roztoku. Teoretická část práce pojednává o kyselině mléčné, laktidech a polylaktidech, jejich vlastnostech a výrobě. Experimentální část shrnuje a ověřuje možnosti polymerace laktidů v roztoku. Byly provedeny syntézy tzv. “solvotermální“ metodou za použití 7 rozpouštědel (toluenu, chloroformu, 1,2-dichlorbenzenu, acetonu, tetrahydrofuranu, cyklohexanu a hexanu). Za použití rozpouštědla hexanu při poměru koncentrace katalyzátoru vůči laktidu 1 : 1 000, teplotě 160 °C a reakční době 20 h byl z laktidu syntetizován polylaktid se střední viskozitní molekulovou hmotností 179 000 g·mol⁻¹.

Abstract

This thesis is studying PLA syntheses using polymerization of lactides in solution. Theoretical part deals with properties and production of lactic acid, lactides and polylactides. In the experimental part, possibilities of lactides polymerization in solution has been summerised and verified. Syntheses were performed via “solvothermal” method using 7 solvents (toluene, chloroforme, 1,2-chlorobenzene, acetone, tetrahydrofurane, cyclohexane and hexane). Using hexane as solvent, at concentration ratio catalyzer/lactide 1 : 1 000, polymerization temperature 160 °C and reaction time 20 h, polylactide of viscosity average molecular weight 179 000 g·mol⁻¹ was synthetized from the lactide.

Klíčová slova

Kyselina mléčná, laktid, polylaktid, polymerace, ROP, rozpouštědlo, molekulová hmotnost.

Keywords

Lactic acid, lactide, polylactide, polymerization, ROP, solvent, molecular weight.

SVÍTIL, J. *Roztoková syntéza PLA*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 37 s. Vedoucí bakalářské práce doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc..

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

Podpis studenta

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval doc. RNDr. Jaroslavu Petrůjovi, CSc. za jeho odborné rady a připomínky při vypracovávání této práce. Dále bych rád poděkoval konzultantovi mé BP, Ing. Silvestru Figallovi, za nenahraditelnou pomoc při vypracovávání experimentální části, za ochotu a cenné rady.

OBSAH

1. ÚVOD	6
2. TEORETICKÁ ČÁST	7
2.1 Kyselina mléčná.....	7
2.1.1 Vlastnosti kyseliny mléčné.....	7
2.1.2 Výroba kyseliny mléčné	7
2.2 Laktid	8
2.2.1 Vlastnosti laktidů.....	8
2.2.2 Výroba laktidů.....	9
2.2.3 Purifikace laktidu	10
2.3 Polylaktid	11
2.3.1 Chemické vlastnosti PLA	11
2.3.2 Fyzikální a mechanické vlastnosti PLA	12
2.3.3 Biodegradabilita PLA.....	13
2.3.4 Aplikace PLA	13
2.4 Syntéza PLA.....	13
2.4.1 Polykondenzace.....	14
2.4.2 Ring-Opening polymerace.....	15
2.5 Rozpouštědla.....	18
2.6 Viskozita polymerů.....	20
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	22
3.1 Použité chemikálie, přístroje a zařízení.....	22
3.1.1 Chemikálie.....	22
3.1.2 Přístroje a zařízení	22
3.2 Postup při syntéze polylaktidu	22
3.2.1 Celkový tlak v reaktoru	24
3.3 Viskozimetrie	25
4. VÝSLEDKY A DISKUSE	27
4.1.1 Volba reakčních podmínek při polymeraci	27
4.1.2 Závislost molekulové hmotnosti polylaktidu na koncentraci katalyzátoru	27
4.1.3 Vliv rozpouštědla na molekulovou hmotnost polylaktidu.....	28
5. NÁVRH DALŠÍHO POSTUPU	30
6. ZÁVĚR.....	31
7. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	32
8. SEZNAM ZKRATEK.....	35
9. SEZNAM OBRÁZKŮ.....	36
10. SEZNAM GRAFŮ.....	37

1. ÚVOD

Se syntetickými polymery se v dnešní době setkáváme každý den a možnosti jejich využití se stále rozšiřují. Zvyšující se spotřeba je příčinou narůstajícího problému jejich likvidace. Paralelně se zvyšuje nátlak na životní prostředí a hledají se způsoby náhrady těchto plastů za ekologicky šetrnější. Řešení toho problému nacházíme v plastech z obnovitelných zdrojů, jako je kukuřice nebo biomasa. Těchto polymerů je celá řada, jedním z nejdůležitějších je polylaktid (PLA). Jedná se o biopolymer 100% z obnovitelných zdrojů, lze jej bez problémů kompostovat a má vlastnosti srovnatelné s komerčními plasty, jako je polystyren (PS), polyethylentereftalát (PETP) aj. Hlavní překážkou je nákladnost výroby, kterou se již částečně podařilo snížit díky zlepšení metodiky purifikace laktidu a pokrokům ve fermentační výrobě kyseliny mléčné. PLA se stává postupně ekonomicky příznivějším plastem a po dalších pokrocích ve výrobě by měl brzy nahradit dnešní neekologické plasty.

Polylaktid lze syntetizovat přímou polykondenzací kyseliny mléčné nebo polymerací s otevřením kruhu laktidu, cyklického dimeru kyseliny mléčné. Polymerace laktidu je průmyslově nejrozšířenější způsob výroby díky možnosti kontrolování vlastností produktu, jako je molekulová hmotnost nebo stereochemie. Umožňuje tedy syntetizovat polylaktid s vysokou molekulovou hmotností, který je na trhu mnohem více žádan. Syntézu lze provést veškerými známými technikami, jakými jsou polymerace v roztoku, bloková polymerace nebo polymerace v tavenině. Cílem této práce bylo experimentálně ověřit možnost polymerace laktidů v roztoku.

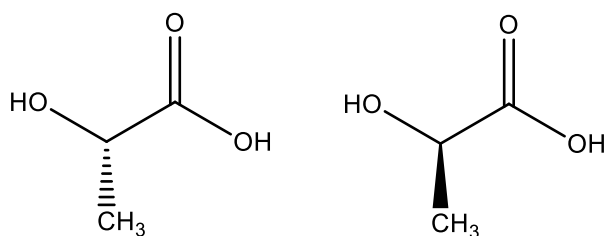
2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Kyselina mléčná

Kyselina mléčná (2-hydroxypropanová) je nejjednodušší α -hydroxykarboxylová kyselina s chirálním uhlíkem a zároveň je nejrozšířenější karboxylovou kyselinou vyskytující se v přírodě. Poprvé byla objevena v roce 1780 švédským chemikem C. W. Scheelem, první komerční výroba však začala až v polovině 20. století v Japonsku. Dnes je kyselina mléčná součástí potravinářského, farmaceutického i chemického průmyslu. Využívá se na výrobu biodegradabilních látek a její estery, zejména butyllaktát a ethyllaktát, se používají jako netoxická ekologická rozpouštědla [1][2].

2.1.1 Vlastnosti kyseliny mléčné

Čistá bezvodá kyselina mléčná je bílá krystalická látka. Obsahuje chirální asymetrický uhlík, a proto se vyskytuje ve dvou enantiomerech jako (S)-mléčná kyselina, neboli kyselina L-(+)-mléčná (označení i jako L-kyselina mléčná), a (R)-mléčná kyselina, neboli kyselina D-(-)-mléčná (označení i jako D-kyselina mléčná). Oba enantiomery mají stejné fyzikální vlastnosti, pouze každý stáčí rovinu polarizovaného světla opačně. Racemická směs obou izomerů je opticky inaktivní. Čistá kyselina mléčná má teplotou tání 53 °C, racemát má teplotu tání 16,8 °C. Disociační konstanta kyseliny mléčné 3,86 je důsledkem intramolekulárního vodíkového můstku mezi α -hydroxy a karboxylovou skupinou. V rozpouštědle tedy dobře odštěpuje proton a vytváří anion kyseliny mléčné zvaný laktát (vzorec viz Obr. 2), který hraje důležitou roli v mnoha biologických procesech (název laktát se používá i pro sůl nebo ester kyseliny mléčné) [3].



Obr. 1: Schématické vzorce (zleva) L-mléčné kyseliny a D-mléčné kyseliny

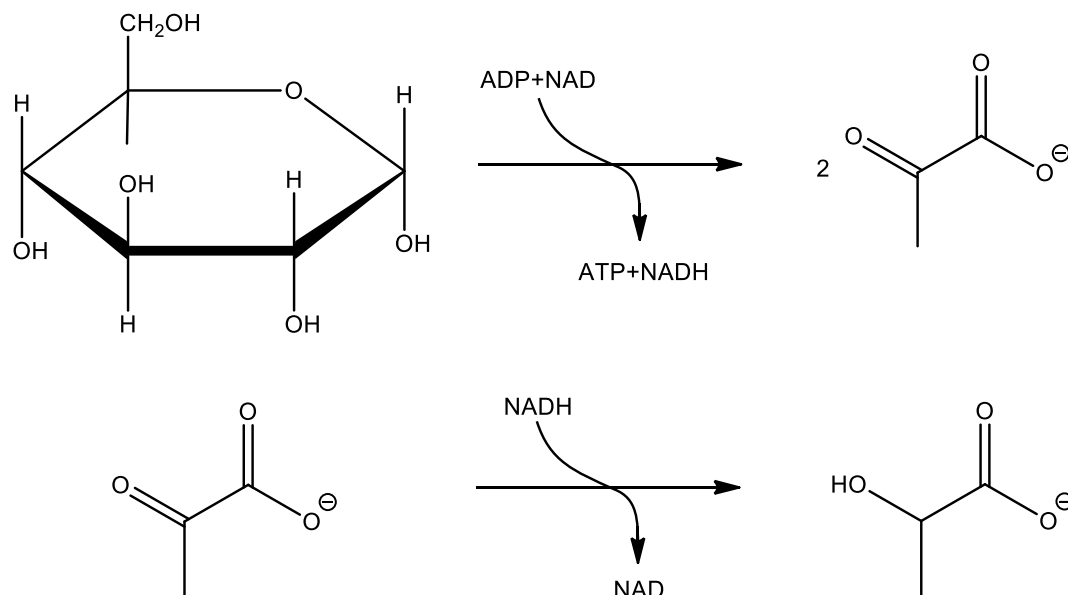
2.1.2 Výroba kyseliny mléčné

Po několik desetiletí syntetická výroba konkurovala fermentační. Dnes 90 % světové produkce LA využívá bakteriální fermentaci [4].

Biochemický fermentační proces

V důsledku metabolické aktivity určitých mikroorganismů dochází k přeměně organických látek, zejména sacharidů, na látky energeticky chudší. Cukry jako glukóza, fruktóza, sacharóza jsou enzymaticky přeměněny za tvorby chemické formy buněčné energie ATP (adenosintrifosfát) a NADH (protonovaný nikotinamidadenindinukleotid) na kyselinu mléčnou. Kompletní oxidace rozkládá cukr až na vodu a oxid uhličitý, takže se kyselina mléčná vytváří jen za anaerobních podmínek. Chemicky se skládá ze dvou kroků, kdy v prvním kroku

vzniká z cukru pyruvát a uvolňuje se buněčná energie (ATP), v druhém pak NADH redukuje pyruvát na laktát a současně se reoxiduje na NAD (nikotinamidadeninukleotid), které může být použito v prvním kroku [1].



Obr. 2: Rovnice konverze D-glukózy (vlevo nahoře) na pyruvát a následné redukce na laktát (vpravo dole) [1]

Tímto procesem lze vyrobit vysoce stereo specifickou kyselinu mléčnou, tedy její čistý L- nebo D- izomer. V dnešní době je nejžádanější čistý L- izomer kyseliny mléčné, proto je upřednostňována jeho biologická výroba. Syntetická výroba kyseliny mléčné poskytuje hlavně její racemickou směs. Typ vzniklého izomeru závisí na druhu mikroorganismu, výchozí surovině a na podmínkách kvašení. Významná výhoda této metody výroby spočívá v možnosti využití obnovitelných surovin jako odpadní škrob, melasa nebo jakékoli látky bohaté na sacharidy. Při výrobě PLA z kyseliny mléčné je optická čistota důležitým faktorem, protože má zásadní vliv na fyzikální vlastnosti výsledného polymeru, jako jsou teplota tání a krystalinita [4].

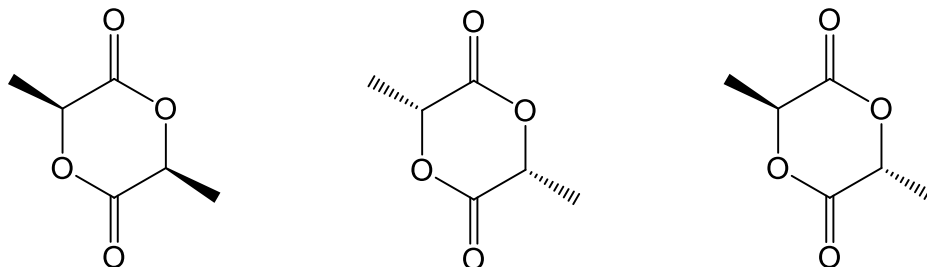
2.2 Laktid

Kyselina mléčná může utvářet cyklický dehydratovaný dimer, laktid (systematicky 3,6-dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion), který je dnes mimo jiné hlavním prekurzorem pro výrobu polylaktidu. Jeho syntéza byla poprvé popsána Pelouzem v roce 1845. Zahříváním kyseliny mléčné syntetizoval prepolymer nemísitelný s vodou, všiml si, že dalším zahříváním v určité části vykrytalizovaly drobné krystalky. Vydedukoval chemický vzorec a chemikálii dal jméno laktid [5].

2.2.1 Vlastnosti laktidů

Laktidy díky dvěma chirálním uhlíkům tvoří 3 diastereomerní formy: L,L-laktid, D,D-laktid a L,D-laktid (označované jako L-laktid, D-laktid a *meso*-laktid). L- a D-laktid mají stejnou

teplotu tání 96 °C i všechny další fyzikální vlastnosti, pouze stáčí rovinu polarizovatelného světla na opačnou stranu. Vznikají vždy ze svého isomerního ekvivalentu kyseliny mléčné. *Meso*-laktid je tvořen jednou molekulou L- a jednou D-kyseliny mléčné, je opticky inaktivní a jeho teplota tání činí pouze 53 °C. Racemická směs L- a D-laktidu se označuje jako *rac*-laktid nebo *racem*-laktid a má teplotu tání 125 °C [1].

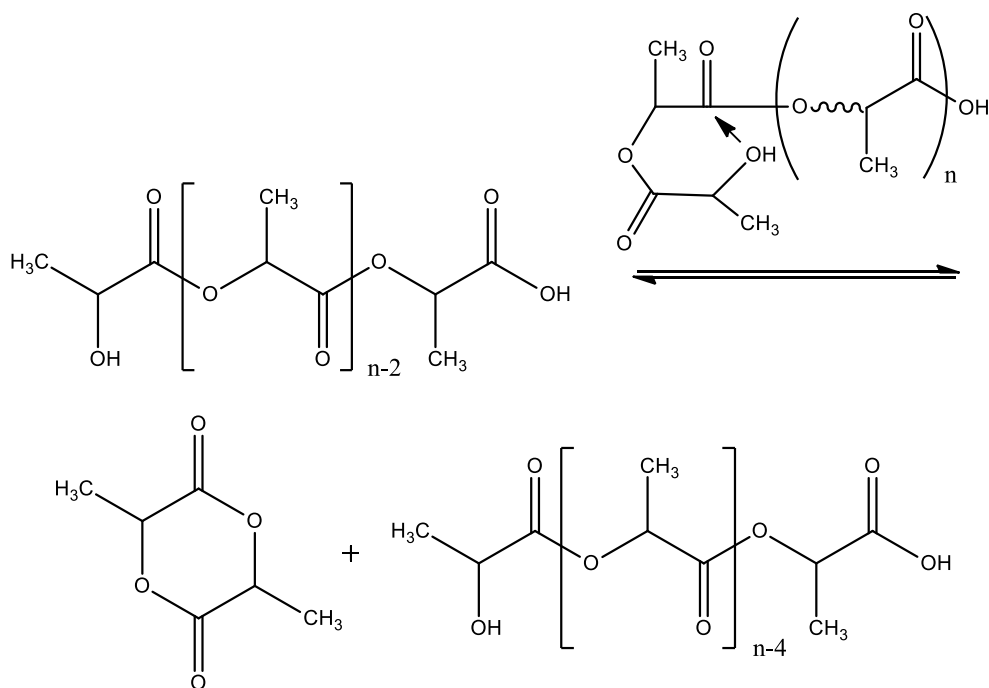


Obr. 3: Vzorce (zleva) *D*-laktidu, *L*-laktidu a *meso*-laktidu

L-laktid i D-laktid se rozpouštějí v benzenu, toluenu, xylenu, metylchloridu, chloroformu, THF (tetrahydrofuran), ethylacetátu, methanolu, isopropanolu, acetonu a butanonu. S rostoucí teplotou roste i jejich rozpustnost. Ve vodě laktidy hydrolyzují na kyselinu mléčnou [6].

2.2.2 Výroba laktidů

Typickou metodou výroby je dvoustupňová syntéza, kdy se nejdříve vytváří nízkomolekulární prepolymer o polymeračním stupni okolo 10 z bezvodé kyseliny mléčné. Typicky příprava probíhá při teplotách do 190 °C, tlaku 70 – 250 mbar a reakční době 6 hodin. Aby reakce probíhala správným směrem, důležitou roli v tomto kroku hraje odstraňování vody, vedlejšího produktu polykondenzace. Ve druhém stupni vzniká z oligomeru intramolekulární transesterifikací výsledný laktid. Reakce probíhá tzv. *back biting* mechanismem (viz **Obr. 4**), který je pravděpodobně způsoben některými katalyzátory, jako jsou halidy, organokovové sloučeniny nebo oxidy kovů [7]. Reakce může probíhat do určité míry i bez katalyzátoru, avšak velmi pomalu. Laktid vzniká už během prepolymerace a lze jej ze směsi oddestilovat, ale takto získaný laktid je silně znečištěný a nelze jej ekologicky využít [8].



Obr. 4: Schéma tzv. *back biting mechanismu* výroby laktidu [7]

Průběh výroby ovlivňuje celá řada aspektů. Vysoká reakční teplota a koncentrace katalyzátoru zvyšují rychlost reakce, ale podporují racemizaci. Dlouhá reakční doba také zvyšuje racemizaci, což dohromady činí kontrolu procesu dosti složitou. Isomericky čistý laktid je v současné době žádanější surovinou, což činí racemizaci reakcí nežádoucí. Je třeba zvážit také molekulovou hmotnost prepolymeru. Pokud bude nižší, bude obsahovat více monomerů kyseliny mléčné, které budou znečišťovat surový laktid. Vysoká molekulová hmotnost zvyšuje viskozitu oligomerních zbytků po depolymeraci, což je nutné zvážit při návrhu reakčního systému. Dnes je používanější modernější metoda, a to přímá syntéza z esterů kyseliny mléčné [1].

2.2.3 Purifikace laktidu

Pro další použití laktidů je důležitá jejich čistota. Při ROP (z angl. „ring-opening polymerization“, viz kapitola 2.4.2) nečistoty ovlivňují kinetiku polymerace, a tedy i výslednou molekulovou hmotnost [9]. Při výrobě PLA o vysoké molekulové hmotnosti (nad $100\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) jsou nároky na čistotu výchozího laktidu velmi přísné. Existuje několik faktorů, které ovlivňují výsledné vlastnosti polymeru:

- Přítomnost kyseliny mléčné nebo jiných kyselin a snižuje tak rychlost polymerační reakce a výslednou molekulovou hmotnost.
- Voda způsobuje hydrolyzu laktidu na kyselinu mléčnou, a snižuje polymerační stupeň.
- Kovové ionty musí být přítomny jen v malém množství, protože kationty kovů Sn, Zn, Fe a Al zrychlují polymeraci, ale podporují hydrolyzu, oxidaci a jiné degradační mechanismy. Například sodík způsobuje racemizaci i při velmi malých množstvích.
- Stereochemická čistota výchozího laktidu ovlivňuje čistotu výsledného PLA, a tedy i jeho fyzikálních vlastností.

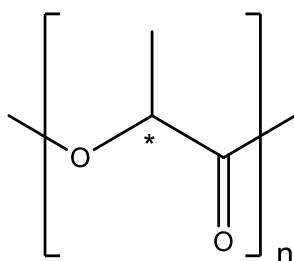
Nejpoužívanější laboratorní technikou je krystalizace z roztoku. Polymer se v rozpouštědle (nejčastěji toluenu, ethylacetátu) rozpustí za zvýšené teploty a po ochlazení se čistý laktid vykryštalizovaný z roztoku odfiltruje a suší. Pro získání laktidu o vysoké čistotě se proces opakuje s různými poměry směsi. Výhodou je vysoká čistota, nevýhodou pak velká spotřeba energie a rozpouštědla. Další metodou purifikace je destilace. Je to několikastupňový proces, kdy se roztok v první koloně zbaví vody a kyseliny mléčné, ve druhé pak *meso*-laktidu. Destilace probíhá za sníženého tlaku kvůli vysokým teplotám varu separovaných sloučenin [9][1].

2.3 Polylaktid

Polylaktid (PLA) byl údajně poprvé syntetizován Théophile-Jules Pelouzem již v roce 1845 kondenzací kyseliny mléčné [10]. V roce 1932 byla objevena syntéza PLA z laktidu, která byla v roce 1954 patentována firmou DuPont [11]. PLA bylo využíváno na některé biomedicínské aplikace jen omezeně kvůli jeho vysoké ceně. Průlom nastal na počátku 90. let, kdy firma Cargill Inc. úspěšně syntetizovala vysokomolekulární polylaktid ring-opening polymerací [12], což umožnilo zvýšit komerční výrobu a rozšířilo možnosti využití. PLA je polyester vyráběný z kyseliny mléčné, která je fermentačním procesem získávána z obnovitelných zdrojů (kukuřice, biomasy, ...). Je to biodegradabilní materiál, což bylo nejprve považováno za nevýhodu, dnes je to jednou z jeho největších předností [1].

2.3.1 Chemické vlastnosti PLA

Důležitý aspekt, který ovlivňuje vlastnosti PLA, je stereochemie výchozí látky, ať už kyseliny mléčné, nebo laktidu. Obě látky používané k polymeraci PLA vykazují optickou aktivitu (výjimkou je *meso*-laktid a *rac*-laktid, což je dáno chiralitou α uhlíku kyseliny mléčné).



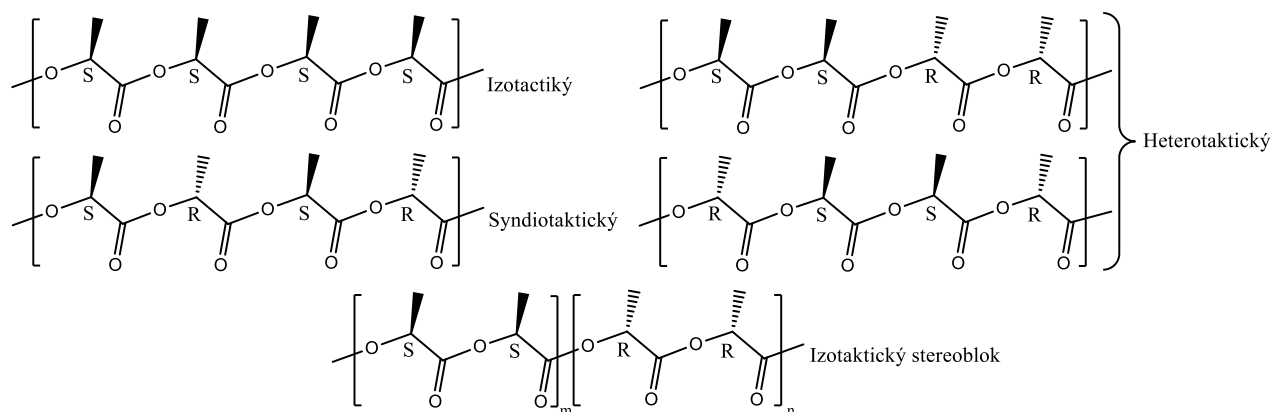
Obr. 5: Struktura PLA, molekuly s chirálním uhlíkem

V případě polylaktidu je výsledná struktura závislá na typu použitého laktidu nebo kyseliny mléčné:

- Poly-L-Laktid (PLLA) – polymerací čisté L-kyseliny mléčné nebo L-laktidu.
- Poly-D-Laktid (PDLA) – polymerací čisté D-kyseliny mléčné nebo D-laktidu.
- Poly-D,L-Laktid (PDLA) – může vznikat např. kopolymerací L- a D-kyseliny mléčné (racemické směsi kyseliny mléčné) nebo z *meso*-laktidu.

Čisté PLLA a PDLA mají izotaktickou strukturu a jejich stereogenní uhlíky mají stejnou absolutní konfiguraci. PDLA může mít syndiotaktickou strukturu s alternující konfigurací nebo heterotaktickou (ataktickou) strukturu s náhodnou konfigurací. Isotaktický stereoblok má

podobnou strukturu jako izotaktický řetězec, s tím rozdílem, že se na polymeraci místo čistého L- nebo D-laktidu používá jejich racemická směs. Čím je stereoregularita vyšší, tím větší je překrytí šroubovic polymeru a také větší podíl stabilizačních dipól-dipól interakcí. Tyto interakce zlepšují mechanické a tepelné vlastnosti. Vzhledem k tomu, že vlastnosti vycházejí ze stereochemie, je výzkum nových stereokomplexů zásadní pro výrobu co nejpevnějšího a nejodolnějšího polylaktidu [14][15].



Obr. 6: Základní stereoisomery PLA [14]

Vlastnosti polymeru ovlivňuje poměr D- a L- enantiomerů nebo poloha sekvencí enantiomerů v polymeru. Hlavní část polylaktidu syntetizovaného z obnovitelných zdrojů tvoří PLLA, protože v nich převažuje podíl L-kyseliny mléčné, která je více dostupná. PLA s čistotou od 90 % má tendenci být krystalický (semikrystalický), s menší čistotou se pak stává více amorfnní. Opticky inaktivní monomery (*meso*-, *rac*-) vytvářejí amorfnní PDLLA [16][1].

2.3.2 Fyzikální a mechanické vlastnosti PLA

PLA je na pohled lesklý, bezbarvý a má dobré mechanické vlastnosti. Srovnání s tradičními plasty je uvedeno v následující tabulce.

Tab. 1: Mechanické vlastnosti PLA (poly(lactic acid)), PS (polystyren) a PETP (polyethylentereftalát) [17]

Vlastnost	PLA	PS	PETP
Pevnost v tahu [MPa]	68	45	57
Tažnost [%]	4	3	300
Pevnost v ohybu [MPa]	98	76	88
Modul pružnosti v ohybu [MPa]	3700	3000	2700
Rázová houževnatost Izod [$J \cdot m^{-3}$]	29	21	59
Teplota měknutí dle Vicata [$^{\circ}C$]	58	98	79
Hustota [$g \cdot cm^{-3}$]	1,26	1,05	1,4

PLA má dobrou pevnost v tahu a tuhost, avšak nízká rázová houževnatost a nízká tažnost omezuje jeho použití v některých aplikacích. Kvůli nízké teplotě měknutí není vhodný na plnění za vyšších teplot, vznikají problémy při skladování a snižují se možnosti aplikací v automobilovém průmyslu [16].

Polymery vyrobené z čistého L-laktidu nebo D-laktidu mají teplotu tání kolem 175 – 180 °C a teplotu skelného přechodu 60 – 70 °C. Teplota tání, teplota skelného přechodu a krystalinita se snižují se snižujícím se podílem PLLA nebo PDLA [18][19]. PDLLA je amorfní, tudíž nemá přesnou teplotu tání a jeho teplota skelného přechodu je značně proměnná. Se zvyšující se molekulovou hmotností se zvyšuje pevnost PLA v důsledku snížené mobility dlouhých řetězců. Navíc se zvyšuje i odolnost vůči rozpouštědlům, teplota tání a teplota skelného přechodu. S rostoucí molekulovou hmotností se také zvyšuje viskozita taveniny, což ztěžuje další zpracovávání polymeru.

2.3.3 Biodegradabilita PLA

Biodegradabilita je v současné době velmi populární vlastnost, která odlišuje PLA od běžných komerčních termoplastů. PLA degraduje za zvýšených teplot a vlhkosti, např. v kompostu, během několika týdnů až měsíců. Proces degradace lze rozdělit do dvou fází. V počáteční fázi se vysokomolekulární polymer hydrolyzuje na kratší oligomery, což může probíhat za aerobních i anaerobních podmínek. Rychlost hydrolyzy závisí na vlhkosti a teplotě, lze ji urychlit přítomností kyselin nebo zásad. Ve druhé fázi útočí na nízkomolekulární fragmenty přítomné mikroorganismy, které oligomer dále degradují [20]. Pojem „biodegradabilita“ původně definovala materiály degradovatelné mikroorganismy na vodu a oxid uhličitý v přírodním prostředí. PLA není v přírodě degradovatelný snadno, avšak díky kompostovatelnosti, tj. rozpadu pomocí mikroorganismů při teplotě vyšší než 55 °C, je označen právem jako biodegradabilní plast [10].

2.3.4 Aplikace PLA

PLA, jakožto materiál vyráběný z obnovitelných zdrojů, biologicky rozložitelný, kompostovatelný a mající mnoho dalších cenných vlastností, postupně nahrazuje klasické velkoobjemové polymery v celé řadě aplikací. Díky dobrým mechanickým vlastnostem, odolnosti vůči mastnotě, olejům a dobrým bariérovým vlastnostem zajišťujících uchování chutí a vůní, nachází dnes hlavní využití jako obalový materiál. Lze jej použít na výrobu jednorázových kelímků, potravinových fólií nebo na balení čerstvých potravin. Navíc je PLA polární materiál a má vysokou povrchovou energii, což umožňuje obal lehce potisknout i přírodními barvivy. Nelze jej použít na balení sycených nápojů, protože má špatné bariérové vlastnosti pro O₂, CO₂ a vodu. Patří mezi nejrozšířenější polyestery používané v biomedicíně díky svojí pevnosti, biokompatibilitě a bioabsorbovatelnosti [16].

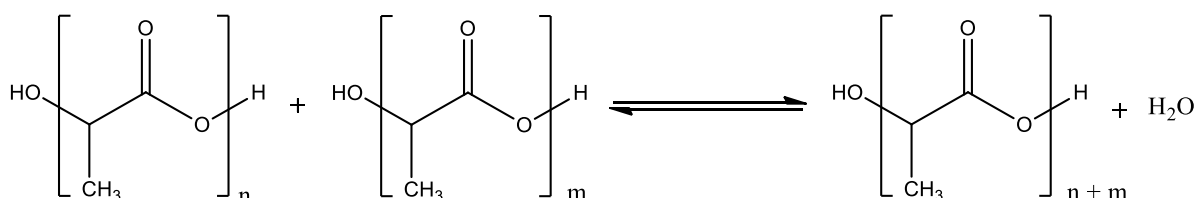
2.4 Syntéza PLA

Nejrozšířenějším chemickým postupem výroby je tzv. ring-opening polymerace, kdy dochází nejdříve k tvorbě laktidu, cyklického dimeru kyseliny mléčné, a následně k otevírání kruhů laktidu za vzniku polylaktidu. Další používanou metodou je přímá polykondenzace kyseliny mléčné za vzniku kyseliny polymléčné, což je chemicky totožná látka jako polylaktid.

2.4.1 Polykondenzace

Přímá polykondenzace v tavenině je nejlevnější a nejjednodušší metoda syntézy PLA. Tradiční postup přímé polykondenzace obsahuje 3 kroky:

1. Odstranění vody z výchozího roztoku kyseliny mléčné.
2. Převedení kyseliny mléčné na prepolymer s malou molekulovou hmotností (lineární dimer, trimer).
3. Polykondenzace v tavenině, tvoření výsledného PLA.



Obr. 7: Rovnice polykondenzace, kde n a $m \geq 1$ [1]

Hlavním problémem původní výroby PLA přímou polykondenzací je, že vzniká produkt s malou molekulovou hmotností a pro většinu aplikací je nepoužitelný. To je u této metody způsobeno především vznikem vody, jejíž přítomnost posouvá rovnováhu v každém kroku reakce zpět k reaktantům a kterou je potřeba v průběhu reakce odstraňovat, což je kritické především ve třetím kroku, polykondenzaci v tavenině. Čím vyšší má být molekulová hmotnost výsledného PLA, tím obtížnější je odebrání vody z reakční směsi, což je způsobeno rostoucí viskozitou vznikajícího polymeru [1].

Další vedlejší reakce, která může probíhat, je transesterifikace. Ta vede ke vzniku cyklických struktur různých velikostí, např. laktidu [21]. Tyto vedlejší reakce mají negativní vliv na vlastnosti polymeru. Transesterifikaci nelze vyloučit, lze ji však potlačit vrácením těchto cyklů do reakce přes reflux nebo rektifikační kolonu, a tím zvýšit celkovou výtěžnost procesu. Vysoká teplota podporuje tuto reakci [22], proto by měla reakce probíhat při teplotě pod 200 °C, což naopak nepodporuje odstraňování vody.

Řešení ekologičtější výroby touto metodou přináší například polykondenzace v pevné fázi nebo azeotropická dehydratace [1].

Polykondenzace v pevné fázi

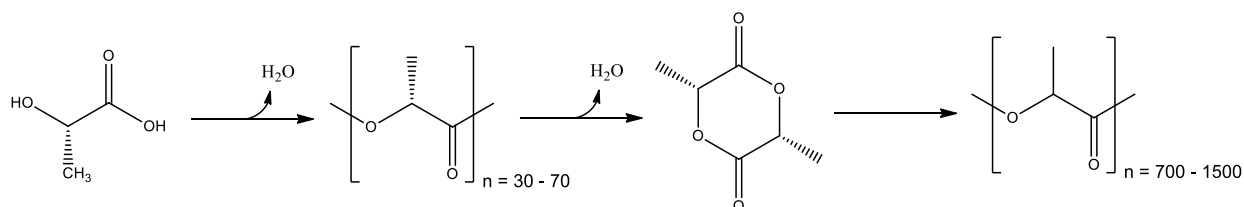
Po tradičním postupu přímé polykondenzace lze přidat ještě čtvrtý krok. PLA vytvořený ve třetím kroku se ochladí pod teplotu tání. Dojde ke krystalizaci, po níž je možné rozlišit dvě fáze: krystalickou a amorfní. V amorfní fázi se nacházejí koncové oblasti s katalyzátorem a dochází zde k reakci na polymer s velkou molekulovou hmotností.

Azeotropická dehydratace

Zde je třetí krok zcela vynechán, protože polykondenzace probíhá v roztoku. Odstraňování vody je jednodušší, používá se sušidlo (např. molekulové síto) nebo se přidá suché organické rozpouštědlo, které je však neekologické. Použití organického rozpouštědla také komplikuje separaci vzniklého PLA z roztoku. Další nevýhodou je delší reakční doba [1].

2.4.2 Ring-Opening polymerace

Polymerace za otevření kruhu laktidu je průmyslově nejrozšířenější způsob výroby díky možnosti kontroly vlastností produktu, jako je molekulová hmotnost nebo stereochemie. Umožňuje také navázat potřebné koncové skupiny nebo kopolymeraci s různými monomery [23]. Oproti přímé polykondenzaci touto metodou tedy lze získat PLA s vyšší molekulovou hmotností, která je komerčně mnohem žádanější. Celý průmyslový proces výroby PLA metodou ROP se skládá z polykondenzace, tvorby laktidu a vlastní ring-opening polymerace.



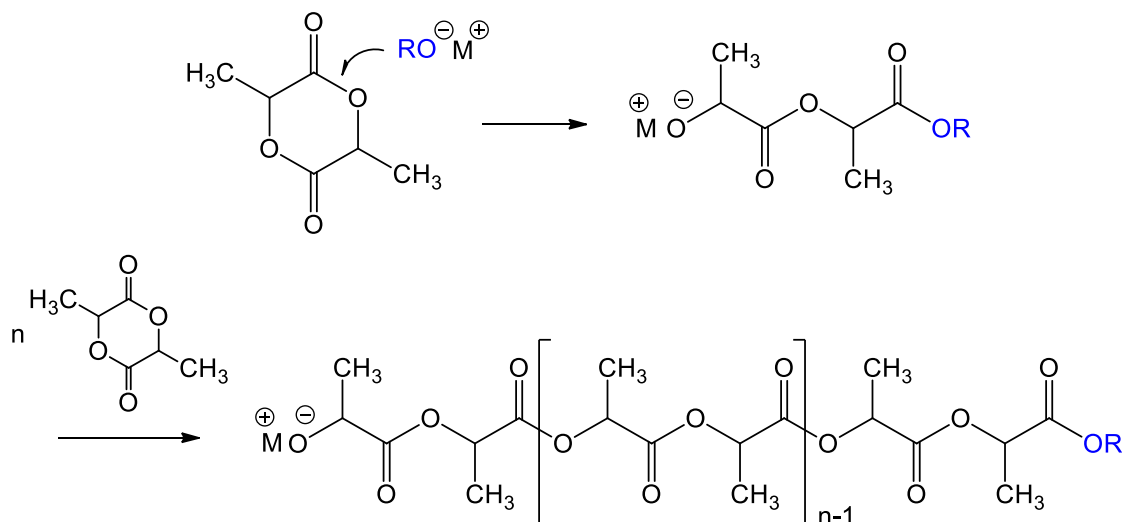
Obr. 8: Reakční schéma komerční výroby PLA ROP polymerací [23]

V prvním kroku se metodou polykondenzace vytvoří z vodného roztoku kyseliny mléčné prepolymer o nízké molekulové hmotnosti (kolem $5\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ten je v dalším kroku za zvýšené teploty a sníženého tlaku depolymerován na laktid. Stereoselektivitu a rychlost této cyklizační reakce lze řídit přidáním organokovového katalyzátoru, např. ethylhexanoát cínatého (tzv. oktoát cínatý, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$). Připravený laktid obsahuje vodu, kyselinu mléčnou, její vyšší oligomery a další nečistoty. Pro poslední krok je nutné, aby laktid byl co nejčistší, proto je nutná purifikace (viz. 2.2.3). Čistý laktid se ve finálním kroku polymeruje ROP polymerací za vzniku výsledné PLA s velkou molekulovou hmotností a lze ji provést veškerými známými technikami, jakými jsou polymerace v roztoku, bloková polymerace nebo polymerace v tavenině. Všechny mají své klady i zápory. Za nejjednodušší je považována polymerace v tavenině [1].

Tato metoda byla vynalezena v roce 1932 společností Carothers a spol. [24], ale vysokých molekulových hmotností bylo dosaženo až po zdokonalení techniky purifikace laktidů [25]. Od té doby bylo vyzkoušeno mnoho katalytických systémů, v dnešní době jsou však stále preferovány sloučeniny cínu, respektive $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, vzhledem k jeho rozpustnosti v tavenině laktidu a mnoha organických rozpouštědlech, vysoké katalytické aktivitě a nízké toxicitě. S tímto katalyzátorem je možné dosáhnout až 90% konverze s racemizací menší než 1 % a zároveň též vysoké molekulové hmotnosti. V závislosti na použitém katalytickém systému může reakce probíhat aniontovým, kationtovým nebo koordinačně-inzerčním mechanismem.

Aniontová ROP

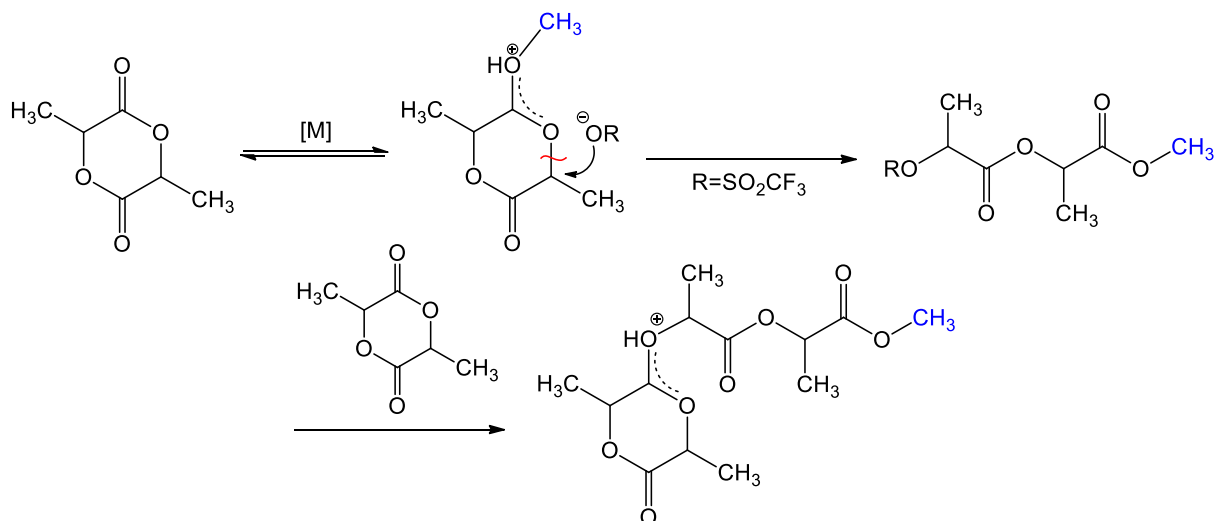
Při použití nukleofilního činidla jako katalyzátoru probíhá aniontová ROP laktidu [26]. Záporně nabitý iniciátor útočí na karbonylový uhlík za rozpadu vazby s acylovým kyslíkem, což způsobí otevření kruhu a vznik lineárního dimeru s alkoxidovým aktivním koncem. Ten reaguje s další molekulou laktidu a tvoří rostoucí řetězec polylaktidu [27]. Nejefektivnější katalyzátory tohoto typu jsou alkalické kovy nebo jejich oxidy [28].



Obr. 9: Mechanismus aniontové ring-opening polymerace [26]

Kationtová ROP

Kationtová ROP laktidu používá elektrofilní činidlo jako katalyzátor. Obecně se předpokládá, že elektrofilní činidlo přeruší vazbu uhlíku se sousedním kyslíkem a začlení se mezi ně do rostoucího polymerního řetězce [26]. Tuto reakci je obtížné kontrolovat a často jsou výsledkem polymery s nízkou molekulovou hmotností. Tento mechanismus katalyzují převážně Lewisovy kyseliny a proton poskytující kyseliny [27].

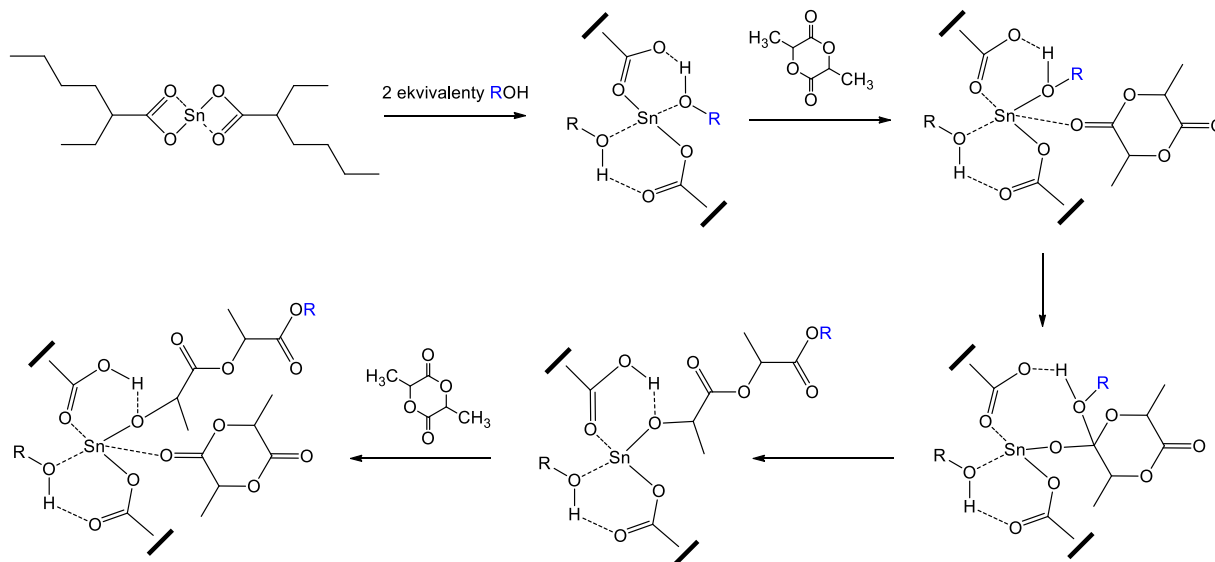


Obr. 10: Mechanismus kationtové ring-opening polymerace [26]

Koordinačně-inzerční ROP

Díky možnosti dobře kontrolovat strukturu a délku řetězce je to dnes průmyslově nepoužívanější mechanismus. V závislosti na použitém organokovovém katalyzátoru existují dva typy. Prvním je mechanismus iniciován koordinačně-inserční cestou převážně alkoholáty

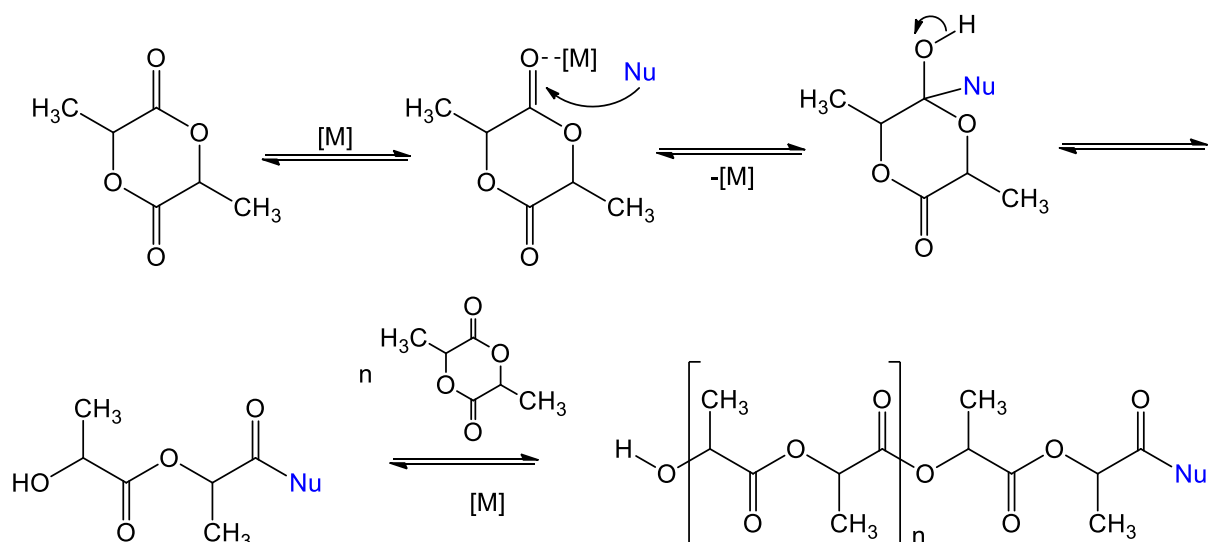
kovů Mg, Sn, Ti, Zr, Al a Zn. Mechanismus v přítomnosti dnes nejpreferovanějšího $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ se po dlouhou dobu nepodařilo objasnit. Nakonec se podařilo experimentálně dokázat, že skutečným iniciátorem růstu polymerního řetězce polylaktidu je alkoxid cínu, produkt reakce $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ a alkoholu [29].



Obr. 11: Koordinace-inzerční mechanismus v přítomnosti $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ [14]

V první řadě se katalyzátor aktivuje reakcí oktoátu s hydroxy skupinou a vzniká alkoxid cínu. Následně se laktid koordinuje na centrální atom. Inzerce alkoholu zapříčiní otevření kruhu a vzniká lineární dimer, který zahájí propagaci [14]. Rostoucí konec („living end”) je navázán na atom cínu alkoxidovou vazbou. Alkoxidová skupina se na druhém konci řetězce s dalšími monomery neváže a tvoří nerostoucí konec („dead end”). Terminace probíhá hydrolýzou, která naváže hydroxidovou skupinu na konec řetězce [30]. Nevýhodami tohoto katalyzátoru je zabudování cínu do polymerního řetězce, což zvyšuje toxicitu polymeru, a široký index polydisperzity [14].

Druhý typ koordinace-inzerčního mechanismu u ROP polymerace využívá organokovovou sloučeninu jako katalyzátor. Ta aktivuje monomer vazbou na karbonylovou skupinu. Polymerace je následně zahájena nukleofilem, jako je voda nebo alkohol, které jsou v systému obsaženy jako nečistoty, nebo jsou přidány záměrně.



Obr. 12: Koordinačně-inzerční mechanismus katalyzovaný organokovovou sloučeninou [M] v přítomnosti nukleofilu [26]

2.5 Rozpouštědla

Význam rozpouštědla při syntéze PLA v roztoku spočívá ve skutečnosti, že rozpouštědlo může za zvýšené teploty a tlaku může zvýšit vzájemnou rozpustnost a reaktivitu sloučenin. Metoda, která této metody využívá, se nazývá solvotermální a je preferována pro syntézu sloučenin nebo kopolymerů, které se dají obtížně získat tradičními metodami. Solvotermální syntéza probíhá v tlakové nádobě, kde jsou běžně užívána rozpouštědla, jako toluen nebo alkohol, stabilní nad jejich teplotou varu pod vysokým tlakem [31]. Ke správnému průběhu syntézy je třeba zjistit, jak bude polylaktid vzniklý z roztoku interagovat s rozpouštědlem. Vzhledem k tomu, že PLA je stále ještě poměrně málo prozkoumaný polymer, není známo mnoho detailů o vzájemném chování s velkým množstvím chemických sloučenin, ze kterých by bylo možné vyčíst potřebné informace. K pochopení chemických interakcí je třeba použít na termodynamiku. Dobrou rovnováhu mezi praktičností a přesností poskytují tzv. Hansenovy parametry rozpustnosti [32]. Každá molekula má 3 charakteristické parametry:

- δD – energie disperzních sil mezi molekulami,
- δP – energie dipolárních intramolekulárních sil mezi molekulami,
- δH – energie vodíkových vazeb mezi molekulami.

Tyto tři parametry můžou být brány jako souřadnice bodu reprezentující danou látku v třídímenzionálním prostoru (Hansenově vesmíru). Čím blíže jsou dvě molekuly v tomto prostoru, tím pravděpodobněji se látky tvořené těmito molekulami budou vzájemně rozpouštět. Jinými slovy, čím více si jsou tyto parametry molekul podobné, tím jsou si obě molekuly termodynamicky blíže, a tím lépe budou vzájemně rozpustné. Vzdálenost molekul (R) v Hansenově vesmíru lze vypočítat pomocí rovnice (1). Pro výpočet je potřebné znát všechny parametry obou látek.

$$R = \sqrt{4(\delta D_2 - \delta D_1)^2 + (\delta P_2 - \delta P_1)^2 + (\delta H_2 - \delta H_1)^2} \quad (1)$$

Pokud $R = 0$, polymer bude v rozpouštědle vysoce rozpustný, s vzrůstající vzdáleností rozpustnost klesá. Hranici mezi rozpustností a nerozpustností udává *RED* (Relative Energy Difference), což je vzdálenost dělena interakčním rádiem, viz následující rovnice.

$$RED = \frac{R}{R_0} \quad (2)$$

Pokud Hansenovy parametry jsou souřadnice charakterizující určitou molekulu v Hansenově vesmíru, pak interakční rádius R_0 je poloměr koule se středem v tomto bodě. Pokud se molekula rozpouštědla vyskytuje v tomto rozsahu, lze tyto látky považovat za vzájemně rozpustné. Tuto hranici matematicky vyjadřuje právě hodnota *RED*. Jakmile je tato hodnota menší než jedna, molekuly jsou podobné, a budou se rozpouštět, při $RED = 1$ se systém bude rozpouštět parciálně a pokud $RED > 1$, látky systému nebudou vzájemně rozpustné. Hansenovy parametry pro PLA jsou 18,6; 9,9 a 6,0 a interakční rádius 10,7 [1][33].

Tab. 1: Hansenovy parametry jednotlivých rozpouštědel seřazené podle hodnoty *RED* (relative energy difference) vztažené k PLA

	δD	δP	δH	<i>RED</i>
Cyklohexanon	17,8	8,4	5,1	0,22
Butyl-benzoát	18,3	5,6	5,5	0,41
THF	16,8	5,7	8,0	0,55
Aceton	15,5	10,4	7,0	0,59
Chloroform	17,8	3,1	5,7	0,65
m-kresol	18,5	6,5	13,7	0,79
Toluen	18,0	1,4	2,0	0,89
Xylen	17,6	1,0	3,1	0,89
Cyklohexanol	17,4	4,1	13,5	0,91
Acetonitril	15,3	18,0	6,1	0,98
Cyklohexan	16,8	0,0	0,2	1,12
Hexan	14,9	0,0	0,0	1,28
Ethanol	15,8	8,8	19,4	1,36
Methanol	14,7	12,3	22,3	1,70
Voda	15,5	16,0	42,3	3,49

Polylaktid je nepolární polymer, tudíž je dobře rozpustný v nepolárních rozpouštědlech. Díky esterové vazbě v řetězci snadno podléhá hydrolytickým reakcím účinkem kyselin a zásad [38]. Roztoková polymerace je obecně nevhodná pro přípravu tuhých vysokomolekulárních polymerů, protože přítomnost rozpouštědel způsobuje nižší koncentraci vzniklého vysokomolekulárního polylaktidu. Především v pokročilém stupni polymerace je to příčinou

snížení stupně přenosu polymerem a tím i menší délky řetězce polymeru. Navíc zředění monomeru rozpouštědlem vede ke zmenšení polymerační rychlosti. Polymerace v roztoku je naopak upřednostňována tam, kde se vzniklý polymer dále zpracovává ve formě roztoku, a menší polymerační stupeň je proto žádoucí. Používá se například k výrobě lékařských surovin, lepidel a impregnačních prostředků. Izolace polymeru z roztoku se pak technicky provádí odpařením nebo vysrážením [40].

2.6 Viskozita polymerů

Typickou metodou měření relativní molekulové hmotnosti polymeru je viskozimetrie. Roztoky makromolekulárních látek jsou tvořeny rozpouštědlem (disperzním prostředím) a makromolekulami (dispergovaným podílem). Částice makromolekul zmenšují prostor, který v proudu zaujímá sama kapalina, a tím zvětšují průměrný gradient rychlosti ve směru kolmém na směr proudění. V důsledku toho je viskozita disperzního systému vyšší než viskozita čistého rozpouštědla, kromě toho je závislá i na mnoha dalších faktorech. Viskozita disperzních částic roste se zvyšující se molekulovou hmotností makromolekul, a tuto závislost udává Mark-Houwinkova rovnice:

$$[\eta] = K_{\theta} \cdot M_r^a \quad (3)$$

kde $[\eta]$ je limitní viskózní číslo a M_r je relativní molekulová hmotnost. K_{θ} a a jsou tzv. konstanty Mark-Houwinkovy rovnice, jejichž velikosti jsou závislé na daném polymeru, rozpouštědle a teplotě. Z hlediska chování při toku patří roztoky makromolekulárních látek mezi nenewtonovské kapaliny (tečné napětí ve stykové ploše není přímo úměrné gradientu rychlosti). K vystižení odlišností od newtonovského chování se při popisování viskozity disperzních soustav používají tyto veličiny:

- **relativní viskozita η_r :**

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (4)$$

- **specifická viskozita η_{sp} :**

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad (5)$$

- **redukováná viskozita η_{red} :**

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (6)$$

- **limitní viskozitní číslo $[\eta]$ [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]:**

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (7)$$

kde η je viskozita soustavy, η_0 je viskozita rozpouštědla a c je koncentrace (hmotnostní, molární, objemový zlomek). Přímou metodu ke zjištění průměrné molekulové hmotnosti poskytuje rovnice (8). Tato rovnice umožňuje pomocí čistého rozpouštědla, roztoku jedné koncentrace a kapilárního viskozimetru poměrně jednoduše zjistit molekulovou hmotnost polymeru podle vztahu:

$$[\eta] = \frac{\frac{\eta}{\eta_0} - 1}{c \left[1 + k_{SB} \left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1 \right) \right]} = \frac{\frac{t}{t_0} - 1}{c \left[1 + k_{SB} \left(\frac{t}{t_0} - 1 \right) \right]} \quad (8)$$

kde c je koncentrace roztoku polymeru, k_{SB} je Schulz-Blaschkeho konstanta a t/t_0 vyjadřuje poměr časů průchodu roztoku polymeru a čistého rozpouštědla kapilárou kalibrovaného viskozimetru [1][34].

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem této části bylo experimentálně ověřit možnosti polymerace laktidu v roztoku. Pro navrženou aparaturu byly nejdříve zjištěny optimální podmínky polymerace včetně optimální koncentrace katalyzátoru. Následně byly za takto optimalizovaných podmínek provedeny polymerace laktidu v různých rozpouštědlech.

3.1 Použité chemikálie, přístroje a zařízení

3.1.1 Chemikálie

Pro syntézu polylaktidu byl jako výchozí látka použit L-laktid, který byl připraven metodou uvedenou v diplomové práci [37] z methyllaktátu. Jako katalyzátor byl použit ethylhexanoát cínatý (Aldrich, 95%). Jako rozpouštědla byly použity toluen (Lachner, p.a.), cyklohexan (Lachner, p.a.), hexan (Lachner, p.a.), aceton (Lachner, p.a.), tetrahydrofuran (Lachner, p.a.), chloroform (VWR, HPLC). Dusík z tlakové lahve (SIAD, 4.7) byl použit jako inertní plyn. Pro vysrážení polylaktidu byl použit methanol.

3.1.2 Přístroje a zařízení

Ubbelohdeho viskozimetr (typ I, kapilára 0,636 mm)

Magnetická míchačka s ohřevem IKA s externím teplotním senzorem

Analytické váhy Sartorius 2842

Přetlakový reaktor se zabudovaným barometrem (viz **Obr. 13**, **Obr. 14**)

3.2 Postup při syntéze polylaktidu

Pro syntézu byl použit tlakový reaktor s objemem 100 ml se skleněnou vložkou (zkumavkou) sestaven z nerezových standartních potrubních dílů DN32 (vnitřní průměr 32 mm).



Obr. 13: Tlakový reaktor z nerezových potrubních dílů DN32 se skleněnou vložkou a vestavěným barometrem.

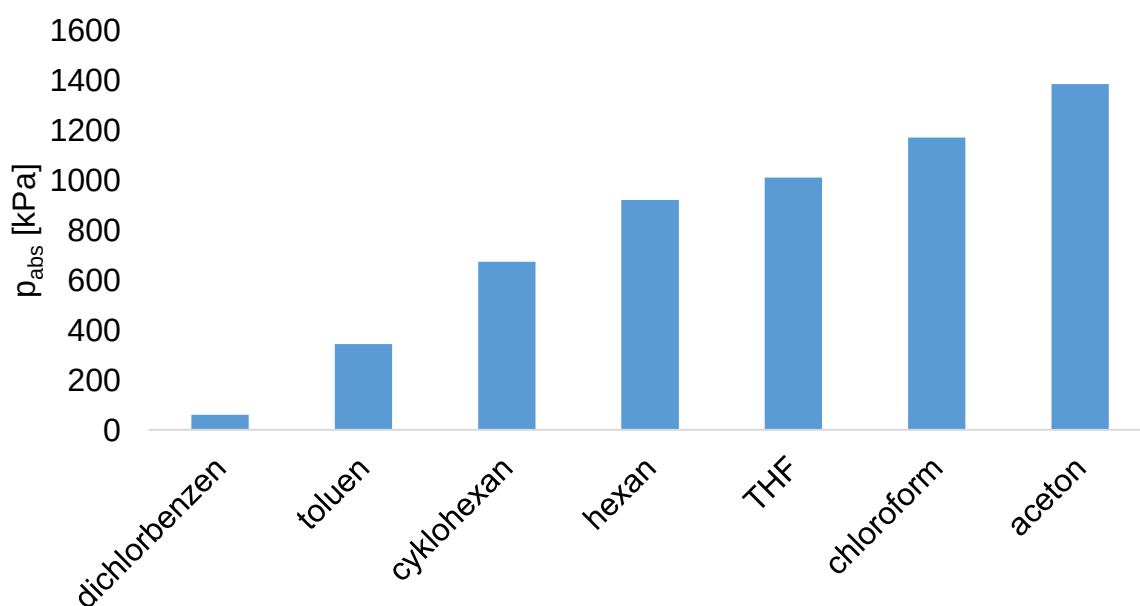


Obr. 14: Sestavený reaktor na magnetické míchačce s ohřevem IKA s externím tepelným regulátorem.

Následující postup byl shodný pro všechny syntézy. L-laktid před použitím rekrystalizován za tepla z toluenu v hmotnostním poměru 1 : 1, odfiltrován a usušen. Rozpouštědla byla sušena molekulovým sítem po dobu 24 h a následně předestilována. Do zkumavky bylo naváženo 5 g dehydratovaného L-laktidu a vypočítané množství rozpouštědla v molárním poměru 15 : 1 vůči laktidu. Katalyzátor byl do reakční směsi přidán prostřednictvím toluenového roztoku, kdy nejdříve byl připraven nejkoncentrovanější, tak aby po přidání 0,25 ml tohoto roztoku byl v reakční směsi katalyzátor a laktid v molárním poměru 1 : 100. Roztoky dalších koncentrací byly připraveny jeho zředěním. Zkumavka byla vložena do reaktoru a víko pevně dotaženo. Přes jehlový ventil byla reakční soustava vyvakuována a následně byl stejnou cestou cyklicky nasáván a vypuštěn dusík pod tlakem 0,5 MPa (4 cykly), v posledním cyklu dusík vypuštěn nebyl. Reaktor byl celý ponořen do olejové lázně vyhřáté na 160 °C a temperované termostatem na tuto teplotu, odchylka teploty činila $\pm 0,5$ °C. Po 20 h byl reaktor ochlazen na vzduchu na laboratorní teplotu a přes šoupátko byla odpuštěna dusíková atmosféra. Z reakční zkumavky byl výsledný polylaktid vysrážen do trojnásobného objemu methanolu. Následně byl polylaktid zfiltrován za sníženého tlaku, promyt čistým methanolem a usušen za laboratorní teploty.

3.2.1 Celkový tlak v reaktoru

Bylo nutné použít tlakový reaktor, protože většina použitých rozpouštědel má teplotu varu výrazně nižší, než byla nastavená teplota. Mimo tlaku v uzavřené soustavě, který tvořil dusík, bylo nutné počítat i s tlakem syté páry rozpouštědla. Předem byly propočítány relativní tlaky sytých par různých rozpouštědel při reakční teplotě, vzhledem k tomu, že každá látka má různou závislost tlaku syté páry na teplotě. Použitý reaktor byl podroben hydrostatické tlakové zkoušce tlakem 5 MPa. Jednotlivé relativní tlaky sytých par byly vypočítány Antoinovou rovnicí pomocí konstant A, B, C charakteristické pro danou látku [35][36].



Graf 1: Absolutní tlaky sytých par použitých rozpouštědel při 160 °C

Vypočtené tlaky byly v dobré shodě s údajem na tlakoměru po dosažení reakční teploty. Látky s nízkou teplotou varu (např. aceton, $T_v = 56,53\text{ °C}$) mají při teplotě 160 °C v uzavřené soustavě vysoký tlak syté páry ($1\,385,09\text{ kPa}$). Na druhou stranu u 1,2-dichlorbenzenu s $T_v = 180,5\text{ °C}$ s téměř nulovým relativním tlakem syté páry by tlakový reaktor nebyl nutný. V této práci byly všechny syntézy prováděny v tomto sestaveném reaktoru pro zachování jednotnosti a porovnatelnosti dosažených výsledků.

3.3 Viskozimetrie

Jedinou použitou analytickou metodou byla viskozimetrie, kterou byla získána střední molekulová viskozitní hmotnost ($\bar{M}_v$) výsledného polylaktidu. Na analytické váze bylo naváženo přesně $0,1\text{ g}$ výsledného polylaktidu a následně rozpuštěno v 20 ml chloroformu, používaná koncentrace tedy činila $0,5\text{ g}\cdot\text{dl}^{-1}$. Na Ubbelohdeho viskozimetru byl při $30\text{ °C} \pm 0,05\text{ °C}$ změřen čas průtoku čistého rozpouštědla a čas průtoku roztoku polylaktidu. Každý vzorek byl změřen minimálně třikrát a z hodnot časů s odchylkou maximálně $0,2\text{ s}$ byl vypočítán průměr.



Obr. 15: Ubbelohdeho viskozimetr v termostátované vodní lázni.

Výsledné hodnoty byly dosazeny do rovnice (8) a bylo vypočítáno limitní viskozitní číslo. Potřebné parametry pro chloroform a teplotu 30 °C byly zjištěny ze studie [39], $k_{SB} = 0,302$; $K_\theta = 0,013 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$; $a = 0,759$. Z vypočítaného limitního viskozitního čísla byla vypočítána $\bar{M}_v$ pomocí Mark-Houwinkovy rovnice (3).

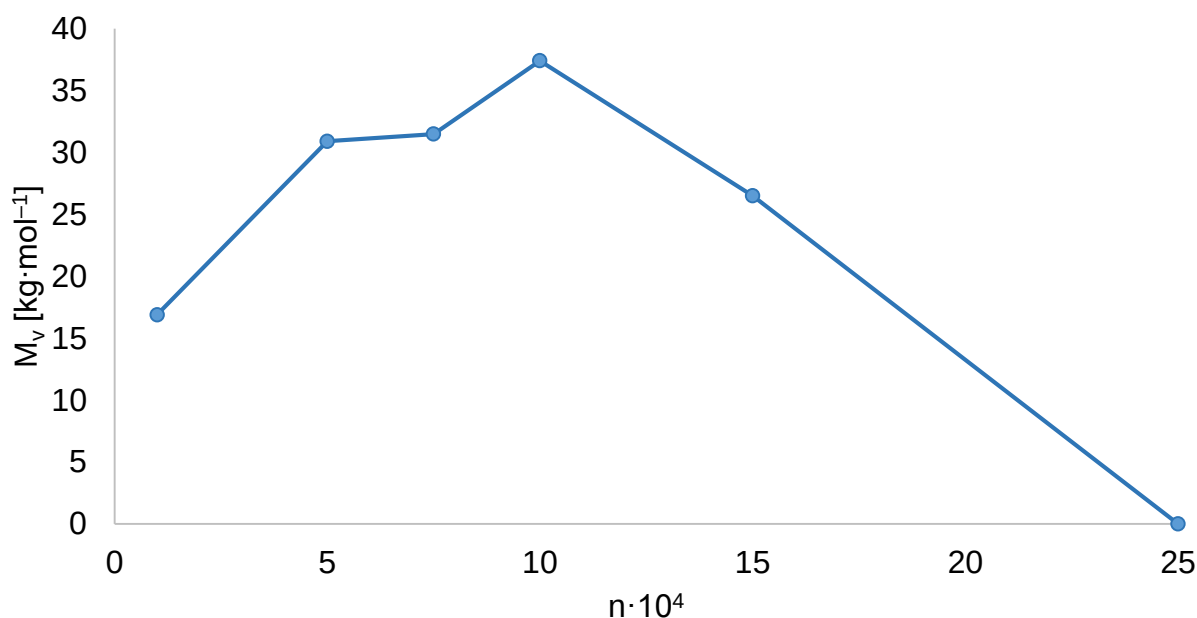
4. VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1.1 Volba reakčních podmínek při polymeraci

Pro správný průběh syntézy bylo potřeba optimalizovat reakční podmínky, které zajišťují vznik PLA o maximální molekulové hmotnosti. Nejdříve bylo provedeno několik slepých pokusů, u nichž byly původní podmínky převzaty z literatury [31]. Molekulovou hmotnost PLA v závislosti na čase nebylo možné zjistit, protože odebrání vzorků z tlakového reaktoru v průběhu by zkomplikovalo, až úplně znemožňovalo průběh syntézy. Reakční teplotu bylo třeba zvolit takovou, aby polylaktid podléhal minimální termodegradaci a zároveň reakční doba nebyla neúměrně dlouhá. Výsledná reakční teplota byla zvolena s ohledem na souběžně probíhající práci Polymerace laktidů v tavenině, kde při této teplotě docházelo ke vzniku PLA s vysokými molekulovými hmotnostmi, což také umožňovalo tyto metody mezi sebou porovnat. Nejlepších výsledků v sestaveném reaktoru bylo dosaženo při teplotě 160 °C a reakční době 20 h.

4.1.2 Závislost molekulové hmotnosti polylaktidu na koncentraci katalyzátoru

Jako další krok bylo třeba najít vhodnou koncentraci katalyzátoru, a tak nastavit co nejoptimálnější podmínky pro syntézu v rozpouštědlech. Pro nalezení správné hodnoty bylo třeba zúžit výběr na základě údajů z literatury a následně ji potvrdit pomocí slepých pokusů. Pro tento blok byl zvolen jako rozpouštědlo toluen, jelikož bylo z literatury [31] zjištěno, že podporuje vytvoření PLA s vysokou molekulovou hmotností. Po několika syntézách bylo zřejmé, že ideální molární poměr koncentrací katalyzátor/laktid se pohybuje kolem $1 \cdot 10^{-3}$. Byly proto prověřeny koncentrace katalyzátoru v okolí této hodnoty.

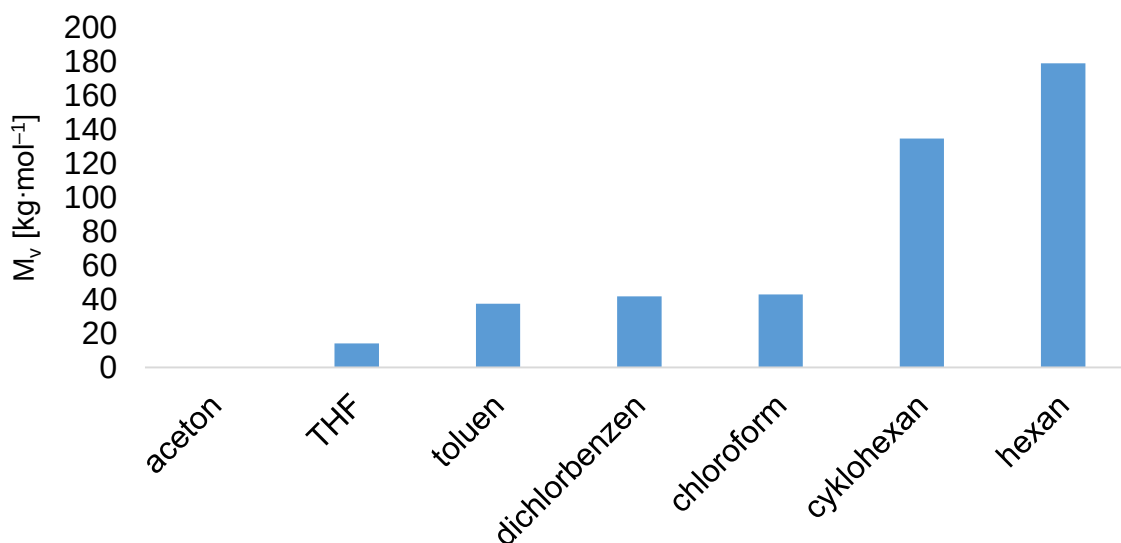


Graf 2: Závislost střední molekulové viskozitní hmotnosti PLA na n , což je poměr koncentrací katalyzátor/laktid

Z Grafu 2 lze vyčíst, že nejvyšší molekulové hmotnosti bylo dosaženo v experimentu, kde byl molární poměr koncentrací katalyzátor/laktid $1 \cdot 10^{-3}$ (1 : 1 000). Nižší koncentrace katalyzátoru pravděpodobně vedla ke vzniku malého počtu růstových center, což sice může vést k vysoké molekulové hmotnosti, ale na druhé straně znamená malou konverzi monomeru na polymer, a tím i malou výtěžnost. Důsledkem příliš velké koncentrace katalyzátoru naopak vzniká velké mnoho růstových center, v důsledku čehož se v systému rychle spotřebuje monomer, a vzniká proto polymer s nízkou molekulovou hmotností. Ve srovnání s polymerací v tavenině, kde je běžně používaná koncentrace katalyzátoru desetkrát menší, je u solvotermální metody vyžadována koncentrace vyšší. Je to důsledkem toho, že použitím rozpouštědla se katalyzátor naředí, a snižuje se tak pravděpodobnost jeho styku s monomerem. Nečistoty v rozpouštědle mohou s katalyzátorem také reagovat, a snižovat tak jeho účinnost.

4.1.3 Vliv rozpouštědla na molekulovou hmotnost polylaktidu

Všechny následující experimenty byly prováděny při teplotě 160 °C, reakční době 20 h a při koncentračním poměru katalyzátoru vůči laktidu $1 \cdot 10^{-3}$. Poté, co byly zjištěny optimální reakční podmínky, bylo vybráno co nejširší dostupné spektrum rozpouštědel s různými vlastnostmi. Byl vybrán alkan (hexan), cykloalkan (cyklohexan), cyklický ester (THF), keton (aceton), chlorovaný uhlovodík (chloroform), chlorovaný aromát (1,2-dichlorbenzen) a methylovaný aromát (toluen). Všechna rozpouštědla byla 24 hodin sušena molekulovým sítem v uzavřené nádobě a bezprostředně před polymerací predestilována.



Graf 3: Molekulové hmotnosti PLA syntetizovaného v různých rozpouštědlech

Z Grafu 3 je zřejmé, že nejvyšší molekulové hmotnosti bylo dosaženo v hexanu a cyklohexanu. Tyto látky jsou z výběru rozpouštědel vůči PLA nejvíce inertní a téměř vůbec polymer nerozpouštějí. U syntéz v těchto rozpouštědlech byla po vychladnutí reakční soustavy pozorována na dně zkumavky ztuhlá vrstva polymeru. Naopak aceton a tetrahydrofuran polylaktid rozpouštějí i za normálních teplot a dosažená molekulová hmotnost při jejich použití byla nejnížší. Důvod je pravděpodobně ten, že vzniklý polymer se u inertních rozpouštědel (cyklohexanu a hexanu) z reakční směsi vysráží a po zbytek reakce zůstává chráněný vůči

degradaci. V dobrých rozpouštědlech se polymer nachází ve větším objemu, tudíž je náchylnější na degradaci vlivem nečistot v rozpouštědle obsažených. Použitá rozpouštědla obsahují určité nečistoty z výroby, jako je vlhkost nebo kyselost, jež mohou vést k hydrolýze polymeru a nízké molekulové hmotnosti. Obsah vody byl zredukován u všech rozpouštědel stejně, kyselost ovšem řešena nebyla. Navíc nebylo možné pozorovat, jak se polylaktid chová při 160 °C, zda se vysráží, či nikoli, kdy se vysráží nebo v jaké formě.

5. NÁVRH DALŠÍHO POSTUPU

Poněvadž byly experimenty z důvodu časové náročnosti provedeny pouze jedenkrát, bylo by vhodné experimenty provést vícekrát, aby bylo možno zjistit opakovatelnost experimentu. Ke snížení počtu faktorů, jež by mohly ovlivňovat kvalitu výsledného polylaktidu, by dále bylo vhodné se více zaměřit na čistotu používaných rozpouštědel a katalyzátoru. Vzhledem k faktu, že v oblasti medicínských aplikací se vyžadují polylaktidy s relativně nižší molekulovou hmotností, by bylo dalším vhodným krokem vyjít této poptávce vstříc a zaměřit se na pro živou tkáň netoxická málo polární rozpouštědla, např. ethery.

K dalšímu rozvoji této metody přípravy PLA by přispělo vyřešení problematiky odebrání vzorků během polymerace, což by umožnilo zjistit závislost molekulové hmotnosti na době polymerace. Veškeré pochody, k nimž během procesu polymerace dochází, nelze na reakční aparatuře popsané v této práci sledovat, proto bude nutné aparaturu příslušně upravit.

Vzniklé polymery je třeba dále charakterizovat stanovením co nejvyššího počtu jejich chemických a fyzikálních vlastností, např. obsah a charakterizace nečistot, polydisperzita, krystalinita, teploty tání a teploty skelného přechodu.

6. ZÁVĚR

V teoretické části byly sepsány základní informace o kyselině mléčné a laktidech, jejich výrobě a vlastnostech. Byla zmíněna purifikace laktidu, jež je zcela nezbytná pro syntézy PLA o vysoké molekulové hmotnosti. Značná část byla věnována polymerům PLA, byly popsány jejich stručně chemické i fyzikální vlastnosti a jejich závislost na chemickém složení a molekulové hmotnosti. Dále byly popsány metody syntézy polylaktidu se zaměřením na polymeraci s otevřením kruhu laktidů. V literární rešerši je také popsána rozpustnost polylaktidů v různých rozpouštědlech a vliv přítomnosti rozpouštědel na polymeraci.

Experimentální část se zabývala možností polymerace laktidů v roztoku. Byla provedena série experimentů v sedmi rozpouštědlech. V šesti případech polylaktid vznikl, čímž byla možnost polymerace laktidů v roztoku ověřena a potvrzena. Solvotermální metodou za použití rozpouštědla hexanu při teplotě 160 °C, reakční době 20 h a při koncentračním poměru katalyzátoru vůči laktidu 1 : 1 000 byl z laktidu úspěšně syntetizován polylaktid se střední viskozitní molekulární hmotností $\bar{M}_v = 179\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, což je hodnota velmi blízká střední molekulové hmotnosti průmyslově vyráběného PLA ($200\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Tyto podmínky tedy poskytly z hlediska molekulové hmotnosti nejlepší výsledek. Metoda polymerace v tavenině se přesto jeví jako vhodnější pro syntézy PLA s vysokou molekulovou hmotností, která je v dnešní době na trhu nejvíce žádaná. Solvotermální metoda je užitečná především pro výrobní postupy, kde se vzniklý polymer dále zpracovává ve formě roztoku a kde nižší polymerační stupeň výsledného polymeru je vhodný pro výrobu medicínálních surovin, lepidel a impregnačních prostředků.

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] AURAS, Rafael. *Poly(lactic acid): Synthesis, structures, properties, processing, and applications*. Hoboken, N.J.: Wiley, c2010. Wiley series on polymer engineering and technology. ISBN 978-0-470-29366-9.
- [2] NARAYANAN, Niju, Pradip K. ROYCHOUDHURY a Aradhana SRIVASTAVA. L (+) lactic acid fermentation and its product polymerization. In: *Electronic Journal of Biotechnology* [online]. 2004-08-15, s. -. ISSN 0717-3458. DOI: 10.2225/vol7-issue2-fulltext-7. Dostupné z: <http://www.ejbiotechnology.info/index.php/ejbiotechnology/article/view/260>
- [3] Lactic acid. In: *Wikipedia: The Free Encyclopedia* [online]. [cit. 2014-04-12]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Lactic_acid
- [4] VIJAYAKUMAR, J., R. ARAVINDAN a T. VIRUTHAGIRI. Recent Trends in the Production, Purification and Application of Lactic Acid. In: *Chemical and biochemical engineering quarterly*. 22 (2). Zagreb: Croatian Society of Chemical Engineers, 2008, s. 245-264. ISSN 0352-9568. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/27208692_Recent_Trends_in_the_Production_Purification_and_Application_of_Lactic_Acid
- [5] J. Pelouze, J. Chem. Pharm. 1845, 53, 112–124.
- [6] S. X. Shi, Y. Z. Xia, Z. P. Guo, S. K. Jiao, X. Y. Li, J. Beijing Univ. Chem. Technol. 2003, 30, 32–34.
- [7] YOO, Dong Keun, Dukjoon KIM a Doo Sung LEE. *Synthesis of lactide from oligomeric PLA: Effects of temperature, pressure, and catalyst*. DOI: 10.1007/bf03218717. ISBN 10.1007/BF03218717. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/BF03218717>
- [8] SINCLAIR, Richard G., Richard A. MARKLE a Russel K. SMITH. *Lactide production from dehydration of aqueous lactic acid feed*.
- [9] MOBLEY, David P. *Plastics from microbes: microbial synthesis of polymers and polymer precursors*. Cincinnati: Distributed in the USA and in Canada by Hanser/Gardner Publications, c1994, xvi, 269 p. ISBN 15-699-0128-7.
- [10] *A History of Lactic Acid Making*. New York, 1990.
- [11] W. H. Carothers, G. L. Dorrough, F. J. van Natta. J. Am. Chem. Soc. 1932, 54, 761–772.
- [12] P. R. Gruber, E. S. Hall, J. J. Kolstad, M. L. Iwen, R. D. Benson, R. L. Borchardt, U.S. Patent 6,326,458, 2001
- [13] M. Farina, Top. Stereochem. 1987, 17, 1–111.
- [14] PORTER, Keith A. *Ring Opening Polymerization of Lactide for the Synthesis of Poly (Lactic Acid)*. In: *Chemistry of Illinois: The Department of Chemistry at the University of Illinois at Urbana-Champaign* [online]. 2006 Dostupné z:

http://www.chemistry.illinois.edu/research/organic/seminar_extracts/2005_2006/06_Porter.pdf

- [15] B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123(14), 3229–3238.
- [16] WOLF, Oliver, et al. *Techno-economic Feasibility of Largescale Production of Bio-based Polymers in Europe*. Technical Report EUR 22103 EN. 2005, ISBN 92-79-01230-4
- [17] GUPTA, A.P. a Vimal KUMAR. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. *European Polymer Journal*. 2007, 43(10), 4053-4074. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2007.06.045. ISSN 00143057. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305707003850>
- [18] R. Auras, B. Harte, S. Selke, *Macromol. Biosci.* 2004, 4, 835–864.
- [19] H. Urayama, S. I. Moon, Y. Kimura, *Macromol. Mater. Eng.* 2003, 288, 137–143.
- [20] EDITED BY AMAR K. MOHANTY, MANJUSRI MISRA, LAWRENCE T. DRZAL., edited by Amar K. Mohanty, Manjusri Misra, Lawrence T. Drzal. *Natural Fibers, Biopolymers, and Their Biocomposites*. London: CRC Press, 2005. ISBN 978-020-3508-206.
- [21] S. K_eki, I. Bodn_ar, J. Borda, G. De_ak, M. Zsuga, *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 2833–2836.
- [22] Duda, S. Penczek, *Macromolecules* 1990, 23, 1636–1639.
- [23] RAJIV K. SRIVASTAVA. *Novel methods to synthesize aliphatic polyesters of vivid architectures*. Stockholm, 2005. ISBN 91-717-8191-9.
- [24] CAROTHERS, W. H.; DOROUGH, G. L.; VAN NATTA, F. J. *Studies of Polymerization and Ring Formation. X. The Reversible Polymerization of Six-Membered Cyclic Esters*. *Journal of the American Chemical Society* 1932, 54, p. 761–772.
- [25] BELGACEM, Mohamed Naceur. a Alessandro. GANDINI. *Monomers, polymers and composites from renewable resources*. Boston: Elsevier, 2008. ISBN 978-008-0453-163.
- [26] *Handbook of ring-opening polymerization*. Weinheim: Wiley-VCH, c2009. ISBN 978-3-527-31953-4.
- [27] COULEMBIER, O., et al. *From controlled ring-opening polymerization to biodegradable aliphatic polyester: Especially poly(β -malic acid) derivatives*. *Progress in Polymer Science*. 2006, 31, p. 723–747.
- [28] Recent developments in ROP of lactones for biomedical applications. *Biomacromolecules*. 2003, (4), 1466–1486.
- [29] ZHANG, Xichen, David A. MACDONALD, Mattheus F. A. GOOSEN a Kim B. MCAULEY. Mechanism of lactide polymerization in the presence of stannous octoate: The effect of hydroxy and carboxylic acid substances. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 32(15), 2965-2970. DOI: 10.1002/pola.1994.080321519. ISSN 0887624x. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pola.1994.080321519>

- [30] Controlled ROP: Polymers with designed macromolecular architecture. *Advances in polymer science: Degradable aliphatic polyesters*. 2000, (157), 41–65.
- [31] FANG, Ling, Rongrong QI, Linbo LIU, Gongwen JUAN a Suangwu HUANG. Synthesis of Poly(L-lactide) via Solvothermal Method. *International Journal of Polymer Science*. 2009, **2009**, 1-7. DOI: 10.1155/2009/929732. ISSN 1687-9422. Dostupné také z: <http://www.hindawi.com/journals/ijps/2009/929732/>
- [32] *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2007.
- [33] Hansen solubility parameter [online]. [cit. 2016-05-04]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Hansen_solubility_parameter
- [34] Stanovení viskozity. Vscht.cz [online]. Praha [cit. 2016-05-04]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/res_stanoveni_viskozity_roztoku/teorie.htm
- [35] Measurements of Saturated Vapor Pressure above the Liquid Phase for Isomeric Dichlorobenzenes and 1,2,4-Trichlorobenzene. *J. Chem Eng. Data*. 1998, (43), 770-775.
- [36] Toluene Thermophysical Properties from 178 to 800 K at Pressures to 1000 Bar. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. Colorado 80303, 1989, s. 1566-1635.
- [37] TOMALA, Libor. *Studium syntézy laktidů z esterů kyseliny mléčné*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2015, 77 stran.
- [38] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 278 s. : il. ; 28 cm. ISBN 80-7080-617-6.
- [39] DORGAN, John R., Jay JANZEN, Daniel M. KNAUSS, Sukhendu B. HAIT, Bradford R. LIMOGES a Matthew H. HUTCHINSON. Fundamental solution and single-chain properties of polylactides. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* [online]. Hoboken: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 2005, **43**(21), 3100-3111 [cit. 2016-05-11]. DOI: 10.1002/polb.20577. ISSN 0887-6266.
- [40] MLEZIVA, Josef a Jaroslav KÁLAL. *Základy makromolekulární chemie*. Bratislava: Alfa, 1986, 380 s.

8. SEZNAM ZKRATEK

a	konstanta Mark-Houwinkovy rovnice
ADP	adenosindifosfát
ATP	adenosintrifosfát
c	koncentrace
Inc.	Incorporated
k_{SB}	Schultz-Blaschkova konstanta
K_{Θ}	konstanta Mark-Houwinkovy rovnice
$\bar{M}_v$	střední molekulová viskozitní hmotnost
NAD	nikotinamidadenindinukleotid
NADH	protonovaný nikotinamidadenindinukleotid
p.a.	kvalita pro analýzu
PETP	polyethylentereftalát
p_{abs}	absolutní tlak syté páry rozpouštědla
PLA	poly(lactic acid)
PS	polystyren
R	vzdálenost molekul v Hansenově vesmíru
R_0	interakční rádius
RED	relative energy difference
ROP	ring-opening polymerization
t	teplota roztoku polymeru
t_0	teplota čistého rozpouštědla
THF	tetrahydrofuran
T_v	teplota varu
η	viskozita roztoku polymeru
η_0	viskozita rozpouštědla
η_r	relativní viskozita
η_{red}	redukovaná viskozita
η_{sp}	specifická viskozita
$[\eta]$	limitní viskozitní číslo

9. SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Schématické vzorce (zleva) <i>L</i> -mléčné kyseliny a <i>D</i> -mléčné kyseliny.....	7
Obr. 2: Rovnice konverze <i>D</i> -glukózy (vlevo nahoře) na pyruvát a následné redukce na laktát (vpravo dole) [1]	8
Obr. 3: Vzorce (zleva) <i>D</i> -laktidu, <i>L</i> -laktidu a meso-laktidu	9
Obr. 4: Schéma tzv. <i>back biting mechanismu</i> výroby laktidu [7]	10
Obr. 5: Struktura PLA, molekuly s chirálním uhlíkem.....	11
Obr. 6: Základní stereoisomery PLA [14]	12
Obr. 7: Rovnice polykondenzace, kde n a $m \geq 1$ [1]	14
Obr. 8: Reakční schéma komerční výroby PLA ROP polymerací [23]	15
Obr. 9: Mechanismus aniontové ring-opening polymerace [26].....	16
Obr. 10: Mechanismus kationtové ring-opening polymerace [26].....	16
Obr. 11: Koordinačně-inzerční mechanismus v přítomnosti $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ [14].....	17
Obr. 12: Koordinačně-inzerční mechanismus katalyzovaný organokovovou sloučeninou [M] v přítomnosti nukleofilu [26].....	18
Obr. 13: Tlakový reaktor z nerezových potrubních dílů DN32 se skleněnou vložkou a vestavěným barometrem.	23
Obr. 14: Sestavený reaktor na magnetické míchače s ohřevem IKA s externím tepelným regulátorem.	23
Obr. 15: Ubbelohdeho viskozimetr v termostatované vodní lázni.	25

10. SEZNAM GRAFŮ

Graf 1: Absolutní tlaky sytých par použitých rozpouštědel při 160 °C	24
Graf 2: Závislost střední molekulové viskozitní hmotnosti PLA na n , což je poměr koncentrací katalyzátor/laktid.....	27
Graf 3: Molekulové hmotnosti PLA syntetizovaného v různých rozpouštědlech	28