

ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΙΣΗΜΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΓΑΚΛΑΚΤΙΚΟ ΟΞΥ

Θ. Μαντούρλιας, Α. Σερέτης, Κ. Καρύδη, Σ. Παρούτη, Κ. Κυπαρισσίδης
Ινστιτούτο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών/Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής
Ανάπτυξης
6^ο Χλμ. Οδού Χαριλάου-Θέρμη Τ.Θ 361, 57001, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το πολυγαλακτικό οξύ (polylactic acid) θεωρείται ένα από τα πιο χρήσιμα πολυμερή στις μέρες μας. Το γεγονός ότι είναι βιοαποικοδομήσιμο και αφομοιώσιμο από τον ανθρώπινο οργανισμό, το καθιστά κατάλληλο για ένα μεγάλο αριθμό ιατρικών και φαρμακευτικών εφαρμογών αλλά και για κατασκευή τεχνητών υφασμάτων πλαστικών μπουκαλιών και συσκευασιών. Απώτερος μελλοντικός στόχος των ερευνών, είναι η βελτίωση της αντοχής του υλικού και η μείωση του κόστους παραγωγής, γεγονός που θα το κάνει ανταγωνιστικό έναντι των ήδη υπάρχων πετροχημικών πλαστικών.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παραγωγή του πολυγαλακτικού οξέος γίνεται είτε με αντίδραση πολυσυμπύκνωσης του γαλακτικού οξέος, είτε με πολυμερισμό του λακτιδίου (κυκλικό παράγωγο του γαλακτικού οξέος). Ο πρώτος τρόπος οδηγεί κυρίως σε πολυμερή μικρού μοριακού βάρους λόγω του γεγονότος ότι κατά την αντίδραση πολυσυμπύκνωσης παράγεται συνεχώς νερό το οποίο πρέπει να απομακρύνεται για την μετατόπιση της ισορροπίας προς την παραγωγή πολυμερούς.

Αντίθετα με την μέθοδο πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου του λακτιδίου επιτυγχάνεται η παραγωγή πολυμερών μεγάλου μοριακού βάρους σε μικρό χρονικό διάστημα. Στην παρούσα εργασία μελετάται αυτό το είδος του πολυμερισμού με τη χρήση τόσο χημικών όσο και ενζυμικών εκκινητών.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ-ΕΝΖΥΜΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΛΑΚΤΙΔΙΟΥ

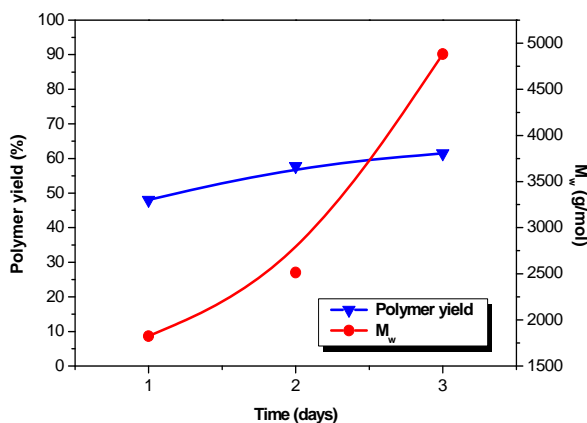
Η ανάγκη για ένα εντελώς βιοαποικοδομήσιμο υλικό οδήγησε τους ερευνητές στην αναζήτηση εκκινητών για τον πολυμερισμό του λακτιδίου, που θα είναι απαλλαγμένοι από μέταλλα και μη βιοδιασπώμενες ενώσεις. Το ένζυμο λιπάση, παρόλο που μέχρι πρόσφατα ήταν γνωστό για την διάσπαση εστέρων των λιπαρών οξέων σε υδατικό περιβάλλον, βρέθηκε ότι παρουσία οργανικού διαλύτη καταλύει την διάνομιση κυκλικών ενώσεων της κατηγορίας των λακτονών. Δυστυχώς υπάρχουν ελάχιστες βιβλιογραφικές αναφορές σχετικά με τον πολυμερισμό του λακτιδίου από λιπάσες.

Το εργαστήριο μας χρησιμοποίησε για πρώτη φορά στην βιβλιογραφία το ένζυμο λιπάση από τον μικροοργανισμό *T. Thermophilus*. Η ιδιαιτερότητα αυτού του ενζύμου έναντι των υπολοίπων λιπασών που έχουν χρησιμοποιηθεί στην βιβλιογραφία είναι ότι προέρχεται από ένα θερμοφιλό μικροοργανισμό ο οποίος επιδεικνύει μεγαλύτερη αντοχή στη θερμοκρασία έναντι των άλλων. Η θερμοκρασία πολυμερισμού που επιλέχθηκε ήταν οι 100 °C γιατί είναι λίγο πάνω από την θερμοκρασία τήξης του λακτιδίου και η λιπάση παραμένει ενεργή σε αυτή την θερμοκρασία. Ο χρόνος πολυμερισμού ορίστηκε από 1 έως 3 ημέρες, με βάση πάλι την ενεργότητα του ενζύμου, μιας και παρατηρήθηκε ότι μετά την πάροδο των τριών ημερών το ένζυμο στην παρούσα θερμοκρασία παύει να είναι ενεργό. Οι πολυμερισμοί διεξήχθησαν σε φιαλίδια των 12 ml βυθισμένα σε ελαιόλουτρο. Τα πρώτα αποτελέσματα είναι πολύ ενθαρρυντικά μιας και για πρώτη φορά επιτεύχθηκε απόδοση της αντίδρασης πολυμερισμού 48% από την πρώτη μέρα ενώ την τρίτη ημέρα πολυμερισμού η απόδοση εκτινάχθηκε στο 62%. Το γεγονός όμως ότι το μοριακό βάρος είναι ακόμα σχετικά χαμηλό 12000 g/mol, σε σύγκριση με τον χημικό πολυμερισμό >100.000 g/mol οδηγεί στο γεγονός ότι

ακόμα το σύστημα λιπάσης με λακτίδιο απαιτεί αρκετή βελτίωση και μελέτη. Το παραγόμενο από αυτή την μέθοδο πολυμερές είναι πλήρως βιοδιασπώμενο και ιδανικό για ιατρικές εφαρμογές.

Πίνακας 1. Πολυμερισμός L,L-λακτιδίου με τη χρήση λιπάσης από *Thermus thermophilus*.

Catalyst - Monomer	Polymerization time (t_{pol}) (days)	Polymer yield (gravimetric)	M_w	T_g	T_m	Crystallinity %
Crude Extracellular 7% Recrystallized L-lactide 100 °C	1	48	1825	41.15	117.3 ₂	63.49
	2	57.8	2514	43.55	132.8 ₄	58.61
	3	62	4883	48.35	137.8 ₃	42.10



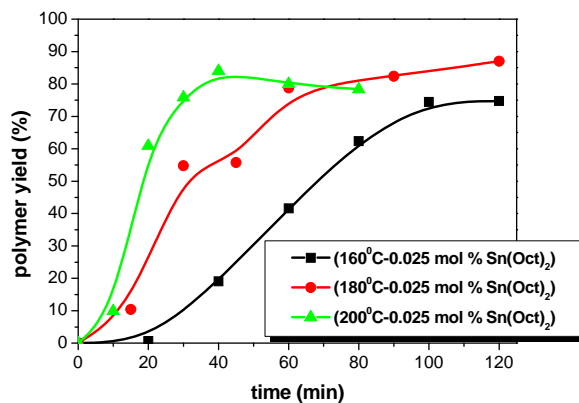
Σχήμα 1. Απόδοση πολυμερισμού και μοριακό βάρος κατά μάζας του παραγόμενου πολυμερούς από τη λιπάση *Thermus thermophilus*.

ΧΗΜΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΛΑΚΤΙΔΙΟΥ

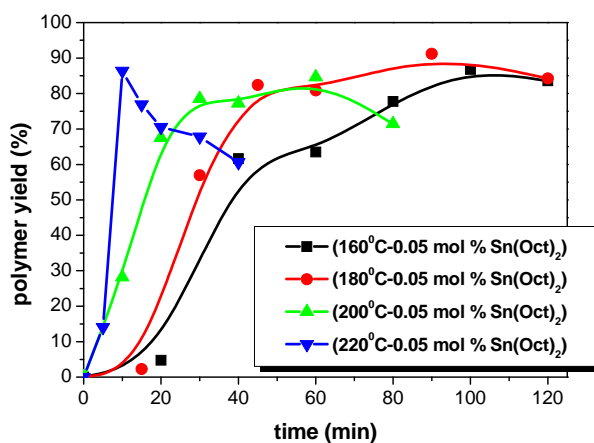
Εκτός από τον ενζυμικό πολυμερισμό του λακτιδίου στην παρούσα εργασία μελετήθηκε και ο πολυμερισμός με τη χρήση χημικών εκκινήτων και πιο συγκεκριμένα του 2-αίθυλ-εξανοϊκού κασσιτέρου ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$), ο οποίος αποτελεί τον πιο διαδομένο για αυτό το σύστημα εκκινήτη. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε φιαλίδιο των 12 ml. Οι θερμοκρασίες πολυμερισμού που μελετήθηκαν είναι 160, 180, 200 και 220 °C, επειδή τόσο το μονομερές όσο και το παραγόμενο πολυμερές βρίσκονται σε κατάσταση τήξης σε αυτές τις θερμοκρασίες, γεγονός που μεγαλώνει την ταχύτητα του πολυμερισμού. Παρά το γεγονός ότι το σύστημα είναι αρκετά μελετημένο η κατανόηση του μηχανισμού της αντίδρασης ακόμα αποτελεί αντικείμενο έρευνας, με αποτέλεσμα τα διάφορα βιβλιογραφικά αποτελέσματα να μην εμφανίζουν επαναληψιμότητα και συνοχή.

Τέλος στα πλαίσια του χημικού πολυμερισμού διεξήχθησαν και πειράματα με τη χρήση και συν-εκκινήτων. Συγκεκριμένα μαζί με τον εκκινήτη $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ προστέθηκαν μικρές ποσότητες από 1,4-βουτανιδιόλη και πενταερυθριτόλη. Με την χρήση των συν-εκκινήτων επιτυγχάνεται τόσο αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης αλλά και παραγωγή μη γραμμικών πολυμερών. Έτσι στην περίπτωση της πενταερυθριτόλης που είναι ένα κυκλικό μόριο το παραγόμενο πολυμερές αποκτά το σχήμα της δομής της αλκοόλης (star shaped).

Αναλυτικά τα πειράματα συνοψίζονται στα παρακάτω διαγράμματα. Στην αρχή μελετήθηκε ο πολυμερισμός του λακτιδίου με μόνο τη χρήση του εκκινητή $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις (0.05 και 0.025% mol σε σχέση με το λακτίδιο).

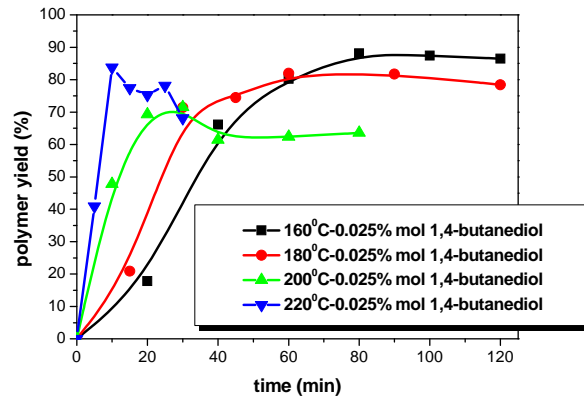


Σχήμα 2. Απόδοση πολυμερισμού πολυγαλακτικού οξέος με συγκεντρωση εκκινητή 0.025% mol.

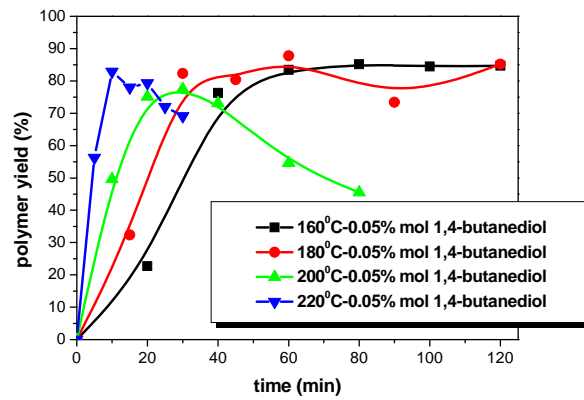


Σχήμα 3. Απόδοση πολυμερισμού πολυγαλακτικού οξέος με συγκεντρωση εκκινητή 0.05% mol.

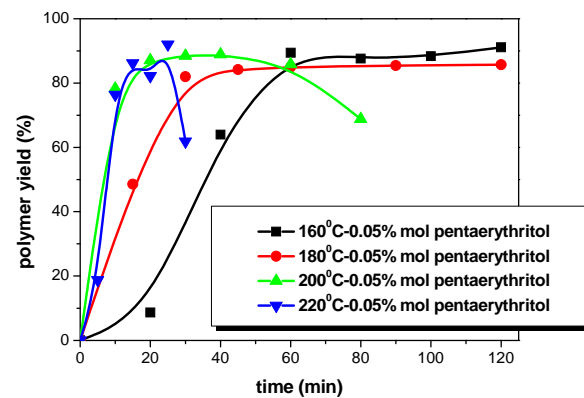
Στην συνέχεια με σταθερή την συγκέντρωση του εκκινητή (0.05% mol) προστέθηκαν ως συνεκκινητές δυο αλκοόλες, η 1,4-βουτανεδιόλη και η πενταερυθριτόλη σε δυο διαφορετικές συγκεντρώσεις και (0.05 και 0.025% mol σε σχέση με το λακτίδιο) και για θερμοκρασίες 160, 180, 200 και 220 °C.



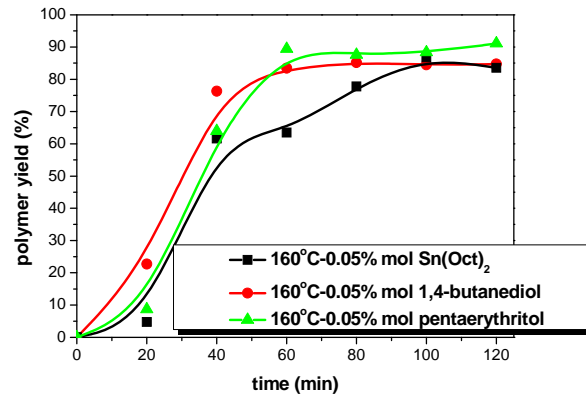
Σχήμα 4. Απόδοση πολυμερισμού πολυγαλακτικού οξέος με συγκεντρωση συνεκκινητή 0.025% mol 1,4-βουτανοδιόλη.



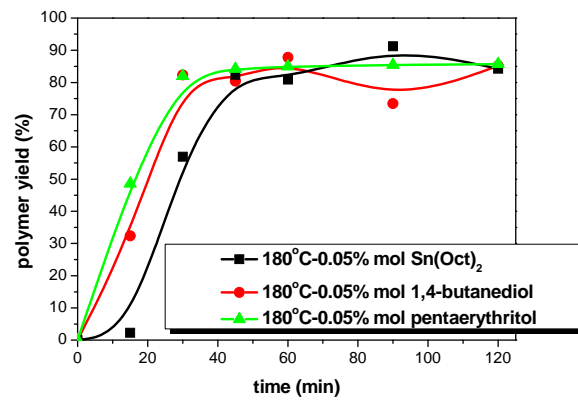
Σχήμα 5. Απόδοση πολυμερισμού πολυγαλακτικού οξέος με συγκεντρωση συνεκκινητή 0.05% mol 1,4-βουτανοδιόλη.



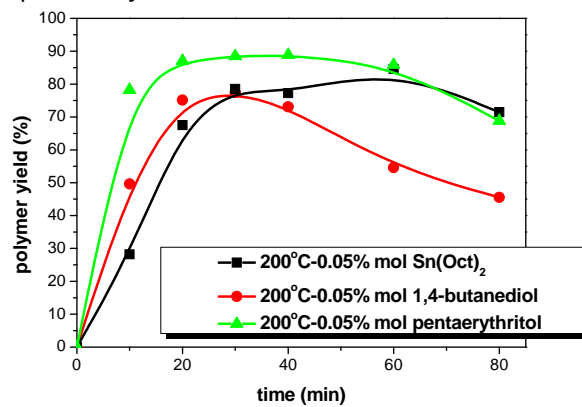
Σχήμα 6. Απόδοση πολυμερισμού πολυγαλακτικού οξέος με συγκεντρωση συνεκκινητή 0.025% mol πενταερυθριτόλης.



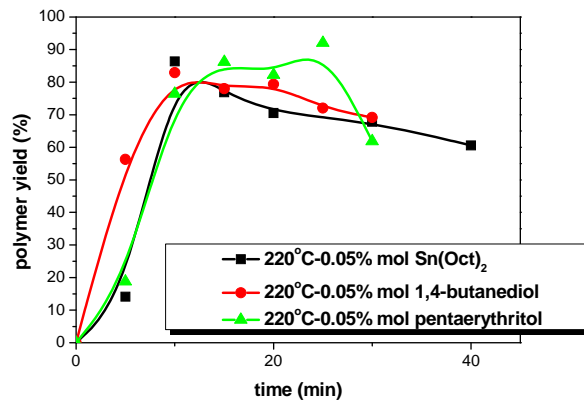
Σχήμα 7. Απόδοση πολυμερισμού πολυγαλακτικού οξέος με συγκέντρωση συνεκκινητή 0.05% mol πενταερυθριτόλης.



Σχήμα 8. Απόδοση πολυμερισμού παραγωγής PLA-Sn(Oct)₂ (0.05 % mol) με χρήση συνεκκινητών στους 180 °C.



Σχήμα 9. Απόδοση πολυμερισμού παραγωγής PLA-Sn(Oct)₂ (0.05 % mol) με χρήση συνεκκινητών στους 200 °C.



Σχήμα 10. Απόδοση πολυμερισμού παραγωγής PLA-Sn(Oct)₂ (0.05 % mol) με χρήση συνεκκινητών στους 220 °C.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. Kowalski A., Duda A., Penczek S., *Macromolecules*. **33**:7359 (2000).
- [2]. Kricheldorf H. R., Kreiser-Saunders I., Boettcher C., *Polymer*. **36**:1253 (1995).
- [3]. Ouchi T., Ichimura S., Ohya Y., *Polimer*. **47**: 429 (2006).