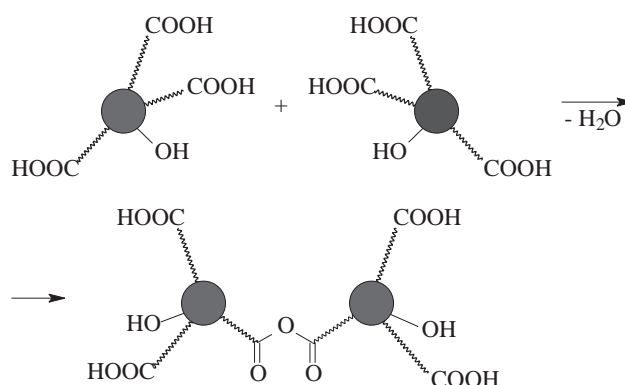


Schemat C

Rysunek 4 przedstawia widmo masowe MALDI ToF finalnego produktu przeprowadzonej reakcji.

W widmie tym występują liczne sygnały pochodzące od populacji adduktów jonów potasowych lub sodowych z makrocząsteczkami o bardzo różnej strukturze. Przyjmując najbardziej prawdopodobną hipotezę, że w produktach występują głównie trójramienne gwiazdy z jednym merem kwasu cytrynowego i homopolimery kwasu mlekowego, to tym pierwszym można przypisać serię sygnałów C (addukty z K⁺), drugim – serię sygnałów G (cząsteczki liniowe z K⁺) i E (makrocykle z K⁺). Intensywność sygnałów charakterystycznych dla kopolimeru jest wyraźnie mniejsza niż intensywność sygnałów charakterystycznych dla homopolimerów, ale prawdopodobnie wynika to z tego, że cząsteczki rozgałęzione trudniej ulegają wzbudzeniu. W widmie obecne są też sygnały wskazujące na powstawanie w warunkach reakcji bardziej rozgałęzionych cząsteczek. Na przykład, serię słabych sygnałów oznaczonych jako A można jednoznacznie przypisać adduktom kationu potasowego z makrocząsteczkami zawierającymi aż pięć cząsteczek kwasu cytrynowego i różną liczbę merów kwasu mlekowego. Na obecnym etapie nie można jeszcze stwierdzić, czy takie struktury powstają w wyniku estryfikacji grupy hydroksylowej w merze kwasu cytrynowego i dalszej kondensacji cząsteczek zawierających 3 reaktywne grupy karboksylowe i jedną hydroksylową, czy też w wyniku innych przemian, na przykład tworzenia ugrupowań bezwodnikowych (schemat C i D).

Dokładną interpretację widma utrudnia obecność sygnałów, które wskazują, że w warunkach reakcji lub podczas wzbudzenia z cząsteczek kopolimerów odszczepiła się cząsteczka wody (serie B i F) lub wody i ditlenku węgla (seria D). Jeśli przyjąć, że takie procesy przebiegają także w cząsteczkach hiperrozgałęzionych, to większości obserwowanych sygnałów można dopasować odpowiednie hiperrozgałęzione struktury. Na przykład, najbardziej intensywna seria G może odpowiadać nie tylko homopolimerom, lecz także kopolimerom zawierającym trzy mery kwasu cytrynowego, z których odszczepiła się cząsteczka wody. Wiadomo, że kwas cytrynowy ulega dehy-



Schemat D

dratacji i dekarboksylacji w temperaturze powyżej 150 °C [14], prowadzących do powstania kwasów lub bezwodników zawierających wiązania nienasycone. Analiza widm ¹H NMR wskazuje, że w widmach otrzymanych produktów występuje grupa sygnałów w zakresie 6,7–7,1 ppm, które można przypisać merom zawierającym wiązania nienasycone. Po czterech godzinach biegu reakcji zawartość takich merów jest śladowa, ale po 10 godzinach reakcji stanowią one ok. 8 % wszystkich merów pochodzących z kwasu cytrynowego.

Reakcje kopolikondensacji przeprowadzono także w układzie, w którym stosunek molowy LAc/CAC wynosił 160/1. Do reakcji użyto zarówno izomeru L, jak i izomeru D kwasu mlekowego. Po szesnastu godzinach reakcji uzyskano produkty o \bar{M}_w , odpowiednio, 3,9 kg/mol i 3,3 kg/mol oraz o współczynnikach dyspersji 1,8 i 1,6. Sygnały charakterystyczne dla grup końcowych w widmach ¹H NMR produktów o takich masach są już stosunkowo mało intensywne i dane ilościowe wyznaczane na ich podstawie są obciążone dużym błędem. Orientacyjnie oszacowany stosunek stężeń grup karboksylowych do hydroksylowych mieści się w granicach 1,5–1,7, co wskazuje że jedynie ok. 40 % merów występuje w kopolimerach, a pozostałe tworzą frakcje homopolimeru. Na obecność znacznej populacji homopolimerów wskazują też wartości liczb kwasowych dla tych produktów w granicach 60–65, podczas gdy obliczone wartości LK gwiazd trójramiennych o podobnych masach powinny wynosić 75–80. Podjęto próbę wyizolowania frakcji o jeszcze większych masach molowych; surowe produkty rozpuszczano w chlorku metylenu i wytrącano przy użyciu metanolu. Otrzymano pochodne izomeru L kwasu mlekowego (KLL), charakteryzujące się wartościami $\bar{M}_w = 6,4$ kg/mol i $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,2$, oraz pochodne izomeru D (KDL) o $\bar{M}_w = 5,3$ kg/mol i $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,4$. Produkty te wykazywały wyraźnie mniejsze wartości liczb kwasowych (24–28) i mniejszy nadmiar końcowych grup karboksylowych w stosunku do hydroksylowych (1,2–1,5). Taki sposób frakcjonowania nie prowadzi więc do zwiększenia udziału produktów o strukturze rozgałęzionej. W warunkach kopolikondensacji w stopie w wyniku zwiększenia nadmiaru kwasu mlekowego w układzie można uzyskać

Tabela 2. Charakterystyka produktów otrzymanych w reakcjach sprzęgania oligomerów kwasu mlekowego i cytrynowego (KKL lub KDL) w obecności DCC i DMAP

T a b l e 2. Characteristics of products of the lactic and citric acid oligomers (KKL or KDL) coupling reactions in presence of DCC and DMAP

	¹ H NMR		GPC ^{a)}		
	[COOH]/[OH]	\overline{DP}	\overline{M}_n , kg/mol	\overline{M}_w , kg/mol	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
Substrat PLLA	1,7	7,3	5,2	6,4	1,2
Produkt PLLA	2,0	44,9	12,7	24,8	2,0
Substrat PDLA	1,2	23,0	3,9	5,3	1,4
Produkt PDLA	3,2	40,7	11,6	22,1	1,9
Substrat PLLA	1,7	7,3	5,2	6,4	1,2
Produkt PLLA + CAC	9,0	6,5	7,2	9,0	1,3

^{a)} Wyznaczane przy użyciu standardów polistyrenowych.

^{a)} Determined relative to polystyrene standards.

kopolimery rozgałęzione o większych masach molowych, jednak towarzyszy temu wyraźne zwiększenie zawartości frakcji liniowych homopolimerów kwasu mlekowego.

Reakcje sprzęgania w obecności DCC

Aby otrzymać produkty o mniejszej zawartości frakcji homopolimerów i uzyskać kopolimery o większej masie molowej opisane wcześniej pochodne KLL i KDL poddano reakcjom sprzęgania w obecności DCC i DMAP (estryfikacji Steglicha). Reakcje prowadzono przez 24 godziny w temperaturze pokojowej w chlorku metylenu. Po zakończeniu reakcji odsączano wydzielony dicykloheksylomocznik, a powstały polimer wytrącano metanolem. Wągowo średnie masy molowe tak wytworzonych produktów przekraczały 20 kg/mol (były 3–4 krotnie większe niż masy molowe substratów), a wartości współczynników dyspersji zwiększyły się do ok. 2,0 (tabela 2).

Wzrost masy molowej może być wynikiem zarówno homokondensacji cząsteczek oligomerów liniowych, jak i ich łączenia z ramionami gwiazdy. Na podstawie zmiany intensywności sygnałów grup końcowych można przypuszczać, że po reakcji sprzęgania co najmniej 50–70 % merów kwasu mlekowego występuje w kopolimerach (w rzeczywistości ta zawartość może być większa, jeśli w układzie będzie także reakcja przedstawiona na schemacie C).

Na kolejnym etapie podjęto próbę zmniejszenia zawartości homopolimerów w produktach na drodze sprzęgania pochodnej KLL z kwasem cytrynowym. Reakcje prowadzono przy stosunku molowym reagentów 1:1. W celu zapewnienia dobrej rozpuszczalności CAC w charakterze rozpuszczalnika zastosowano THF. Wągowo średnia masa molowa końcowego produktu wyodrębnionego metodą wytrącania przy użyciu metanolu wynosiła 9 kg/mol, a wartość $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,3$. Oszacowany na podstawie widm ¹H NMR stosunek końcowych grup karboksylowych do hydroksylowych wynosił ok. 9. W widmie MALDI ToF tych produktów nie występują jednak sygnały charakterystyczne dla liniowych polimerów kwasu mlekowego. Można więc sądzić, że obserwowane w widmie ¹H NMR

resztkowe sygnały merów zakończonych grupami hydroksylowymi pochodzą od segmentów, które powstały w reakcjach z udziałem grupy hydroksylowej w CAC (schemat C). Główna grupa sygnałów obserwowana w widmie MALDI ToF odpowiada kopolimerom z udziałem jednego meru CAC, ale dość intensywne są także sygnały odpowiadające adduktom makrocząsteczek zawierającym więcej merów tego kwasu. Można więc sądzić, że w tych warunkach kwas cytrynowy bardzo efektywnie wychwytuje oligomery kwasu mlekowego, równocześnie też będą procesy dalszej kondensacji prowadzące do powstania hiperrozgałęzionych pochodnych kwasu mlekowego i cytrynowego.

Przeprowadzono także wstępne próby estryfikacji pochodnej KLL monoeterem metylowym poli(glikolu oksyetylenowego) o $\overline{M}_n = 2$ kg/mol w celu sprawdzenia, czy w ten sposób można otrzymać produkty o właściwościach amfifilowych, zdolne do tworzenia koloidalnych dyspersji w wodzie. Reakcje prowadzono przy czterech różnych stosunkach masowych reagentów, dobranych tak, aby na jedną grupę karboksylową w KLL przypadają średnio 0,6; 1,3; 1,9 i 3,8 grup hydroksylowych w monoeterze. Jako rozpuszczalnik stosowano chlorek metylenu, po zakończeniu reakcji dodawano niewielką ilość wody w celu rozłożenia nieprzereagowanego DCC. Po odsączeniu wytrąconego osadu oddestylowywano rozpuszczalnik, a uzyskane polimery przemywano wodą i odmywano nieprzereagowany monoeter. W obecności wody w układzie powstawały koloidalne dyspersje cząstek i faza stała, którą oddzielano metodą wirowania. Tak wyodrębnioną frakcję ponownie dyspergowano w wodzie. Analiza wielkości cząstek tworzących na tym etapie stabilne koloidalne dyspersje wskazuje, że uzyskana dyspersja składa się głównie z cząsteczek o średnicach w zakresie 60–110 nm (92–98 % wszystkich cząstek). Drugą frakcją stanowią cząstki o średnicach w przedziale 300–500 nm. Budowa chemiczna tych cząstek nie została jeszcze zbadana. Scharakteryzowano natomiast polimery, które wyodrębniono po oddzieleniu koloidalnego roztworu (tabela 3).

T a b e l a 3. Charakterystyka produktów sprzęgania KLL z monoeterem poli(glikolu oksyetylenowego) (PEG)

T a b l e 3. Characteristics of products of the KLL and polyethylene glycol monoether (PEG)

Stosunek masowy PEG/KLL	¹ H NMR		GPC		
	Zawartość merów, % mol		\bar{M}_n , kg/mol	\bar{M}_w , kg/mol	\bar{M}_w/\bar{M}_n
	LAc	EO			
–	100	–	5,2	6,4	1,2
1/2,6	39	61	7,9	15,3	1,9
1/1,3	40	60	9,5	19,0	2,0
1/0,9	36	64	8,9	20,6	2,3
1/0,45	28	72	6,8	20,5	3,0

Stosunek molowy merów kwasu mlekowego do merów tlenku etylenu oszacowano na podstawie intensywności sygnałów charakterystycznych dla grupy metylowej ($\delta = 1,2\text{--}1,5$ ppm) oraz grup metylenowych w merach tlenku etylenu ($\delta = 3,4\text{--}3,6$ ppm) w widmach ¹H NMR produktów. Jak wynika z przedstawionych danych, w dwóch układach, w których stosunek masowy PEG/KLL [PEG – poli(glikol oksyetylenowy)] był mniejszy niż 1, wyodrębniono produkty o podobnym składzie. Stosunek molowy merów tlenku etylenu do merów kwasu mlekowego wynosił w nich ok. 1,5, co oznacza, że na jeden dobudowany blok PEG (zawierający średnio 45 merów tlenku etylenu) przypada średnio 30 merów kwasu mlekowego. Średnia długość tego segmentu w wyjściowym KKL wynosiła około 17. Można więc przypuszczać, że w warunkach reakcji sprzęgania grupy karboksylowe reagują nie tylko z grupami hydroksylowymi PEG, lecz także z grupami hydroksylowymi w produktach liniowych i prawdopodobnie dlatego w tych układach stosunek molowy reagentów nie miał istotnego wpływu na skład produktu. Użycie PEG w nadmiarze zmniejsza prawdopodobieństwo kondensacji polimerów liniowych i ich dobudowania do produktów rozgałęzionych. Przy dużym nadmiarze PEG średnia długość sekwencji merów kwasu mlekowego w produktach spada do 18, podobnie jak w wyjściowym KKL.

Wagowo średnie masy molowe, wyznaczone metodą GPC, mieściły się w granicach 15–21 kg/mol, a współczynniki dyspersji w granicach 1,9–3,0. Ta ostatnia wartość zwiększała się wraz z nadmiarem PEG w wyjściowej mieszaninie prawdopodobnie wskutek zwiększenia populacji cząsteczek o budowie liniowej, co powodowało zmniejszenie liczbowo średniej masy molowej. Jej wartości mieściły się w granicach 7–10 kg/mol i były większe niż liczbowo średnie masy molowe pojedynczego łańcucha wyznaczone z pomiarów ¹H NMR (3,3–4,4 kg/mol). Niestety na tej podstawie nie można obliczyć średniej liczby ramion w produktach, gdyż dane z GPC wyznaczano względem standardów polistyrenowych.

PODSUMOWANIE

Masy molowe i struktury kopolimerów kwasu mlekowego i cytrynowego zależą w istotny sposób od warunków kopolikondensacji obu składników. W wyniku reakcji prowadzonych w stopie w temp. 150 °C w warunkach

czterokrotnego nadmiaru kwasu mlekowego otrzymano oligomery o średnich masach ok. 1 kg/mol i małej dyspersyjności (1,1–1,2). Zawierały one głównie cząsteczki o budowie liniowej, w których dwie grupy karboksylowe w merze kwasu cytrynowego były połączone z krótkimi segmentami poli(kwasu mlekowego) (zawierającymi średnio 2,0–2,5 meru). Podniesienie temperatury reakcji do 190 °C i zwiększenie nadmiaru kwasu mlekowego umożliwiło uzyskanie kopolimerów o strukturze trójramiennej gwiazdy, w której wszystkie grupy karboksylowe w merach kwasu cytrynowego były połączone z segmentami kwasu mlekowego. Reakcja nie była jednak selektywna i w otrzymanych produktach były obecne także liniowe oligomery kwasu mlekowego. Z niewielką wydajnością biegły także procesy dekarboksylacji i odwodnienia, prowadzące do powstania wiązań nienasyconych w łańcuchu oraz kopolimerów o strukturze rozgałęzionej, zawierającej kilka merów kwasu cytrynowego. Wyznaczone metodą GPC wagowo średnie masy molowe wytworzonych produktów mieściły się w przedziale 3–4 kg/mol, lecz można było też wyodrębnić produkty o \bar{M}_w z zakresu 5–6 kg/mol o wartościach $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,2\text{--}1,4$.

Dalsze zwiększenie masy molowej tych produktów można uzyskać na drodze reakcji sprzęgania (estryfikacji Steglich'a) przy użyciu karbodiimidów. Procedura ta pozwala na zmniejszenie zawartości oligomerów liniowych i otrzymanie w łagodnych warunkach kopolimerów o \bar{M}_w ponad 20 kg/mol. Taki proces można też skutecznie przeprowadzić w obecności dodatkowo wprowadzonego kwasu cytrynowego. Zwiększenie masy molowej jest wówczas mniejsze, ale jest możliwe całkowite usunięcie oligomerów liniowych i znaczne zwiększenie zawartości cząsteczek o strukturze hiperrozgałęzionej. W podobnych warunkach można także dobudować do rozgałęzionych makrocząsteczek segmenty złożone z merów tlenku etylenu. W wyniku takiej transformacji uzyskano polimery o masach molowych rzędu 15–20 kg/mol, charakteryzujące się właściwościami amfifilowymi i zdolne do tworzenia koloidalnych dyspersji w wodzie. Masy molowe uzyskanych produktów oraz wstępne dane, świadczące o dużej reaktywności grup końcowych, wskazują, że produkty kopolikondensacji kwasu mlekowego z kwasem cytrynowym mogą być interesującym obiektem szczegółowych badań dotyczących ich wykorzystania jako nośników substancji bioaktywnych.

Ze wstępnych obserwacji wynika, że kopolimery kwasu D-mlekowego o masach molowych rzędu 4–11 kg/mol łatwo tworzą krystaliczne kompleksy z dostępnymi w handlu odmianami PLA o wysokiej zawartości merów konfiguracji L. Temperatura topnienia tych kompleksów (200–215 °C) jest wyraźnie wyższa niż temperatura topnienia fazy krystalicznej PLA (160–180 °C). Stwarza to możliwość wykorzystania kopolimerów jako czynników nukleujących, przyczyniających się do poprawy stabilności termicznej tworzyw laktydowych. Otrzymane kopolimery dość łatwo reagują z wieloma substancjami nieorganicznymi, na przykład z kredą lub bentonitami, co z kolei otwiera możliwości ich wykorzystania jako biodegradowalnych smarów i innych dodatków do tworzyw polimerowych.

Przedstawiono wyniki prac finansowanych z grantu NCBR: LACMAN PBS2/A1/12/2013-ID:210366 oraz środków statutowych Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej.

LITERATURA

- [1] Spinu M., Jackson C., Keating M.Y. i in.: *Journal of Macromolecular Science and Pure and Applied Chemistry, Part A* **1996**, 33, 1497.
<http://dx.doi.org/10.1080/10601329608014922>
- [2] Biela T., Duda A., Penczek S.: *Macromolecules* **2006**, 39, 3710. <http://dx.doi.org/10.1021/ma060264r>
- [3] Biela T., Brzeziński M.: *Polimery* **2016**, 61, 397.
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.397>
- [4] Kowalski A., Duda A., Penczek S.: *Macromolecules* **2000**, 33, 7359.
<http://dx.doi.org/10.1021/ma000125o>
- [5] Biela T., Duda A., Pash H. i in.: *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2005**, 43, 6116.
<http://dx.doi.org/10.1002/pola.21035>
- [6] Kundys A., Plichta A., Florjańczyk Z. i in.: *Polymer International* **2016**, 65, 927.
<http://dx.doi.org/10.1002/pi.5126>
- [7] Wang Z.H., Luo Y.F., Ye R.R. i in.: *Journal of Polymer Research* **2011**, 18, 499.
<http://dx.doi.org/10.1007/s10965-010-9442-0>
- [8] Abiko A., Yano S.Y., Iguchi M.: *Polymer* **2012**, 53, 3842.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2012.07.009>
- [9] Frydrych A., Florjańczyk Z., Kundys A. i in.: *Molecular Crystals Liquid Crystals* **2014**, 603, 499.
<http://dx.doi.org/10.1080/15421406.2014.968063>
- [10] Frydrych A.: „Oligomery kwasu mlekowego w syntezie laktydu i polimerów biodegradowalnych”, Praca doktorska, Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, 2015.
- [11] Frydrych A., Florjańczyk Z., Charazińska M., Kąkol M.: *Polymer Degradation and Stability* **2016**, 132, 202.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polydegradstab.2016.02.021>
- [12] Yao F., Bai Y., Chem W. i in.: *European Polymer Journal* **2004**, 40, 1895.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.04.017>
- [13] Neises B., Steglich W.: *Angewandte Chemie* **1978**, 17, 522.
<http://dx.doi.org/10.1002/anie.197805221>
- [14] Wyrzykowski D., Hebanowska E., Nowak-Wicz G. i in.: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2011**, 104, 731.
<http://dx.doi.org/10.1007/s10973-010-1015-2>

Otrzymano 10 X 2016 r.

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

zaprasza do udziału w

13. Środkowo-Europejskiej Konferencji

RECYKLING I ODZYSK

INNOWACYJNE TECHNOLOGIE MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

NAUKA – PRZEMYSŁ 2017

Białystok/Grodno (Białoruś), 7–9 września 2017 r.

Tematyka konferencji:

- zagadnienia prawno-organizacyjne, logistyczne recyklingu i odzysku materiałów,
- technologie utylizacji,
- maszyny i urządzenia,
- kształtowanie właściwości i nowe aplikacje,
- technologia przetwórstwa tworzyw i kompozytów polimerowych,
- biomasa, biomateriały, biokompozyty,
- odzysk i oszczędność energii.

Program naukowy konferencji obejmuje: sesje konferencyjne w Białymstoku i w Grodnie oraz zwiedzanie nowoczesnego zakładu utylizacji odpadów w Grodnie

Organizatorzy: prof. dr hab. inż. Andrzej K. Błędzki, dr hab. inż. Zenon Tartakowski, prof. nadzw.

Terminy: zgłoszenie deklaracji udziału w konferencji – 10 kwietnia 2017 r.

Opłata konferencyjna: 1100 zł + 23 % VAT

Informacje: dr hab. inż. Zenon Tartakowski, prof. nadzw., tel.: 91 449 49 59, 609 322 410, e-mail: recyklinggrodno@wp.pl