

Viskozimetrijska svojstva otopina poli(mliječne kiseline)

Cvetković, Mario

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:893842>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-01**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Mario Cvetković

DIPLOMSKI RAD

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidat **Mario Cvetković**

Predao je izrađen diplomski rad dana: 28. kolovoza 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Marica Ivanković, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Dr. sc. Leonard Bauer, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Izv. prof. dr. sc. Anamarija Rogina, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 2. rujna 2024.

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Mario Cvetković

Viskozimetrijska svojstva otopina poli(mliječne kiseline)

DIPLOMSKI RAD

rujan 2024.

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Marici Ivanković na prihvaćenom mentorstvu, strpljenju i svom uloženom trudu.

Zahvaljujem se poslijedoktorandu dr. sc. Leonardu Baueru na pomoći oko izvedbe eksperimentalnog dijela diplomskog rada te na svoj potpori, razumijevanju i strpljivosti.

Veliko hvala mojoj ženi Klari što mi je bila velika potpora tijekom svih ovih godina studiranja i zahvaljujem joj se na strpljenju.

Također se zahvaljujem cijeloj svojoj obitelji i prijateljima čija mi je podrška izuzetno značila.

I jedno veliko hvala mojim kolegama s kojima mi je bilo jako lijepo studirati.

Sažetak

Viskozimetrijska svojstva od velike su važnosti pri karakterizaciji polimera i daju bitne polazne informacije za rad s polimernim materijalima. Poli(mliječna kiselina), PLA, je biorazgradljivi polimer od velike komercijalne važnosti. Zbog svoje biorazgradljivosti i biokompatibilnosti na veliko se koristi u medicini, npr. kao sustav za kontrolirano otpuštanje lijekova ili u tkivnom inženjerstvu kao okosnica/podloga za rast novog tkiva. Relativno je malo radova u kojima je provedena viskozimetrijska karakterizacija razrijeđenih otopina PLA, a rezultati takvih istraživanja su često kontradiktorni.

U ovom diplomskom radu provedena je viskozimetrijska karakterizacija razrijeđenih otopina komercijalnih uzoraka poli(mliječne kiseline) u pet različitih otapala (kloroform, toluen, 1,4-dioksan, aceton i etil acetat). Na temelju dobivenih rezultata procijenjen je parametar topljivosti polimera te prosjeci molekulskih masa. Od svih istraživanih otapala kloroform se pokazao kao najbolje otapalo.

Ključne riječi: Poli(mliječna kiselina); viskozimetrija; polimerne otopine; viskoznost.

Summary

Viscometric properties of poly(lactic acid) solutions

Viscometric measurements are of great importance in the polymer characterization and provide essential initial information for working with polymer materials. Poly(lactic acid), PLA, is a biodegradable polymer of great commercial importance. Due to its biodegradability and biocompatibility, it is widely used in biomedicine, e.g. as a system for the controlled drug release or in tissue engineering as a scaffold for the growth of new tissue. There are relatively few works in which the viscometric characterization of diluted PLA solutions was carried out, and the results of such research are often contradictory.

In this thesis, viscometric characterization of diluted solutions of commercial samples of poly(lactic acid) in five different solvents (chloroform, toluene, 1,4-dioxane, acetone and ethyl acetate) was performed. Based on the obtained results, the solubility parameter of the polymer and average molecular masses were estimated. Of all investigated solvents, chloroform proved to be the best solvent.

Keywords: Poly(lactic acid); viscometry; polymer solutions; viscosity.

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Teorijski uvod.....	2
2.1. Mliječna kiselina.....	2
2.2. Poli(mliječna kiselina)	3
2.2.1. Sinteza PLA	5
2.2.2. Toplinska svojstva PLA.....	6
2.2.3. Fizikalna svojstva PLA	7
2.2.4. Mehanička svojstva PLA.....	7
2.2.5. Degradacijska svojstva PLA.....	7
2.3. Primjena PLA polimera.....	9
2.3.1. Primjena PLA u farmaceutskoj industriji	9
2.3.2. Primjena PLA u medicinske svrhe	9
2.3.3. Primjena PLA u ambalažnoj industriji	10
2.4. Polimerne otopine	10
2.4.2. Viskoznost polimernih otopina	14
3. Eksperimentalni dio	17
3.1. Materijali i kemikalije.....	17
3.2. Opis eksperimenta.....	18
4. Rezultati i rasprava	20
4.1. Rezultati mjerenja.....	20
4.2. Rasprava.....	31
5. Zaključak.....	36
6. Literatura.....	37
7. Životopis	40

1. Uvod

Polimeri su molekule sačinjene od velikog broja ponavljajućih jedinica koje se nazivaju monomeri. Njihova glavna karakteristika je velika molekulska masa koja je često preko 100 000 g/mol. Polimeri se prema podrijetlu dijele na dvije skupine; prirodne i sintetske. Prirodni polimeri kao što su celuloza, hitin, škrob i slično, dobivaju se izolacijom iz prirodnih izvora. Sintetski polimeri poput polietilena, polipropilena, poli(vinil klorid)-a i drugih nastaju najčešće u petrokemijskoj industriji kemijskom reakcijom polimerizacije. Svojstva polimera jako ovise o kemijskoj vrsti monomera, molekulskoj masi i strukturi polimera. Struktura polimera može biti polikristalična i amorfna. Tip strukture ovisi o vrsti polimera, usmjerenosti polimernog lanca i razgranatosti polimernog lanca. Glavna podjela polimera (prema uporabnim svojstvima) je na plastomere, elastomere i duromere. Plastomeri su polimeri koji mogu imati polikristaličnu ili amorfnu strukturu i njihova primjena je najčešće u ambalažne svrhe, ali mogu se primjenjivati u automobilskoj industriji, u medicinske svrhe, graditeljstvu, poljoprivredi, itd. Važna podgrupa polimera su biorazgradljivi polimeri kojima se nakon nekog vremena pri određenim uvjetima smanjuje molekulska masa. Primjer biorazgradljivog polimera je poli(mliječna kiselina). Poli(mliječna kiselina) sačinjena je od monomera mliječne kiseline koja se prirodno javlja u ljudskom organizmu procesom anaerobnog staničnog disanja. Zbog svojih svojstava primjenjuje se u ambalažama, ali i u medicini jer se u ljudskom tijelu može razgraditi i ukloniti iz organizma.

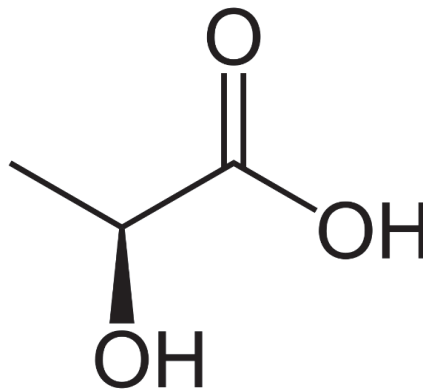
Viskoznost je pojava unutarnjeg trenja između slojeva tekućine zbog kohezijskih sila u tekućini i adhezijskih sila na granici tekućina–kruto tijelo kroz koje ili po kojoj teče. Viskoznost polimernih otopina značajno je veća nego viskoznost otapala zbog veličine polimernih molekula relativno s veličinom molekula otapala. Parametri koji se dobiju mjerenjem viskoznosti povezani su s molekulskom masom polimera i dimenzijama polimernog klupka te interakcijom polimer–otapalo. Također se mogu upotrebljavati u istraživanjima disperznosti molekulske mase, razgranatosti i rigidnosti polimernog lanca.[1] Viskozimetrijska mjerenja služe kako bi se mogla odrediti molekulska masa polimera. Taj podatak važan nam je jer svojstva polimera ovise o molekulskoj masi. U slučaju PLA polimera molekulska masa utječe na brzinu razgradnje. Što je veća

molekulska masa to se polimer sporije razgrađuje pa ako je *in vivo* ugrađen u tijelo, mogu se pojaviti upalne reakcije.

2. Teorijski uvod

2.1. Mliječna kiselina

Mliječnu kiselinu otkrio je Carl Wilhelm Scheele 1780. godine u kiselom mlijeku. Mliječna kiselina (2-hidroksipropanska kiselina), formule $C_3H_6O_3$ i kemijske strukture prikazane na slici 1., organska je molekula koja se prirodno javlja kao metabolički produkt u tijelu. Prirodno se javlja kao kiralna molekula u dva oblika: L-mliječna kiselina i D-mliječna kiselina. L-mliječna kiselina zakreće polariziranu svjetlosnu zraku u smjeru kazaljke na satu, a D-mliječna kiselina u suprotnom smjeru. Smjesa ta dva enantiomera ne zakreće svjetlosnu polariziranu zraku jer kombinacija oba enantiomera čini racemičnu smjesu koja nije optički aktivna.



Slika 1. Kemijska struktura mliječne kiseline

Mliječna kiselina posjeduje svojstva alkohola zbog hidroksilne skupine (-OH) i svojstva organskih kiselina zbog karboksilne skupine (-COOH) što ju svrstava u skupinu hidroksikarboksilnih kiselina. Tvori bezbojne kristale koji se tale na 25 do 26 °C (D-mliječna kiselina i L-mliječna kiselina), odnosno na 18 °C (DL-mliječna kiselina), pa prelaze u bezbojnu sirupastu higroskopnu tekućinu, vrlo lako topljivu u vodi i alkoholu. Mliječnu kiselinu moguće je dobiti na dva načina: od petrokemijskih sirovina ili mikrobiološkom fermentacijom.

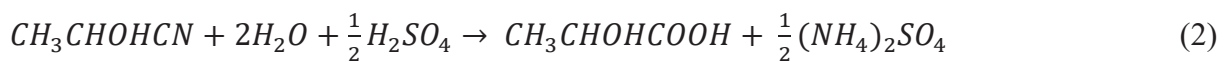
Zbog kiralne prirode mliječne kiseline, različita su svojstva pojedinog enantiomera. L-mliječna kiselina se prirodno javlja u ljudskom organizmu metaboličkim procesom anaerobne

razgradnje glukoze u stanicama. D-mliječna kiselina dobiva se vrenjem šećera ili drugih ugljikohidrata djelovanjem određenih anaerobnih bakterija. L-mliječna kiselina se zbog svog prirodnog javljanja u ljudskom organizmu može primjenjivati kao dodatak prehrani, a D-mliječna kiselina je toksični metabolit koji može uzrokovati probleme u organizmu.

Mliječna kiselina prvi put je sintetizirana 1863. godine reakcijom između acetaldehida i cijanovodične kiseline u prisustvu katalizatora pod uvjetima visokog tlaka:[2]



Zatim se dobiveni produkt, laktonitril, pročišćava destilacijom i hidrolizom uz prisustvo sumporne kiseline te se kao produkt te reakcije dobije mliječna kiselina i amonijev sulfat:

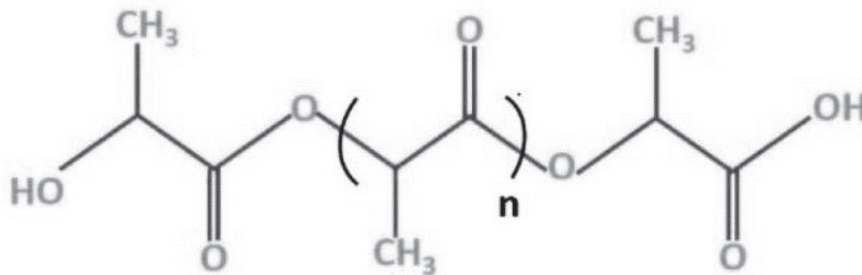


Ovaj proces dobivanja mliječne kiseline se manje koristi zbog visoke cijene postupka, velike ovisnosti o petrokemijskim sirovinama i njihovoj čistoći. Nadalje, najveći razlog zbog kojeg se ne upotrebljava ovaj proces je dobivanje neupotrebljive racemične smjese enantiomera.[3]

Drugi način proizvodnje mliječne kiseline je mikrobiološka fermentacija iz obnovljivih izvora uz prisustvo određenih mikroorganizama. Ovaj proces je isplativiji zbog manjeg troška proizvodnje jer se dobiva iz jeftinih obnovljivih izvora. Također se procesom može dobiti optički čista D- ili L-mliječna kiselina. Velika prednost ovog procesa je manji utrošak energije jer se proces odvija pri nižoj temperaturi. [3]

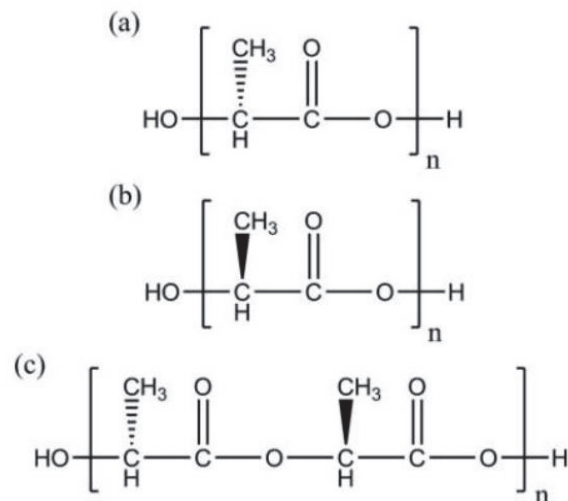
2.2. Poli(mliječna kiselina)

Poli(mliječna kiselina) sastavljena je od monomera mliječne kiseline koji je prvi put sintetizirao Wallace Carothers 1932. godine u DuPont laboratoriju [4], zagrijavanjem mliječne kiseline u vakuumu. Na slici 2. prikazana je kemijska struktura poli(mliječne kiseline). Poli(mliječna kiselina) odlikuje se svojstvima kao što su biorazgradljivost, biokompatibilnost, te velika čvrstoća i žilavost. Formula poli(mliječne kiseline) je $(C_3H_4O_2)_n$. [5]



Slika 2. Kemijska struktura poli(mliječne kiseline) [5]

Poli(mliječna kiselina) (PLA) je plastomer koji se može javiti u većinski kristalnom ili većinski amorfnom obliku. Pošto je mliječna kiselina kiralna molekula, može nastati mješoviti polimer s oba enantiomera ili polimer samo s jednim enantiomerom (L ili D). Na slici 3. prikazane su enantiomerne strukture poli(mliječne kiseline). Ovisno od kojeg je enantiomera ili smjese enantiomera sačinjen polimer takva su mu svojstva. Što je veća koncentracija L-mliječne kiseline to polimer ima više kristalne faze, a što je veća koncentracija D-mliječne kiseline polimer ima više amorfne faze. Kontrolom sadržaja ta dva enantiomera u polimeru se dobije više kristalan ili više amorfan polimer. PLA je tipično linearna molekula koju je moguće razgranati upotrebom multifunkcionalnih inicijatora ili komonomera s prisutnim inicijacijskim grupama u reakciji polimerizacije.



Slika 3. Prikaz strukture PLA polimera sačinjenog samo od a) L-enantiomera, b) D-enantiomera i c) D- i L-enantiomera [kiralnost]

Postoje tri kristalne forme PLA polimera: α , β i γ . α kristalna forma se javlja kristalizacijom iz taline i kristalizacijom iz otopine. Istraživanja su pokazala da postoji kristalna forma slična α

formi, koja se označava s α' , u kojoj su lanci PLA slabije povezani. Temperatura kristalizacije α' forme je ispod 100 °C. Pri temperaturama kristalizacije između 100 i 120 °C dolazi do kristalizacije α i α' mješavine kristalnih struktura. Kao posljedica slabije povezanosti lanaca u α' kristalnoj formi dolazi do smanjenja modula i barijernih svojstava u usporedbi s α kristalnom formom. β kristalna forma formira se rastezanjem α kristalne forme velikim deformacijama i pri visokoj temperaturi tehnikama vrućeg rastezanja talina ili namatanjem vlakna iz otopine. Temperatura taljenja β kristalne forme je 10 °C niža nego α kristalne forme što ukazuje na manju toplinsku stabilnost te kristalne forme. Uređeniji oblik ima γ kristalna forma gdje su dva lanca orijentirana antiparalelno u kristalnoj ćeliji. Takva kristalna forma dobiva se epitaksijalnom kristalizacijom PLA polimera na heksametilbenzenu.[4]

2.2.1. Sinteza PLA

Sinteza PLA je proces koji počinje sintezom mliječne kiseline i završava njezinom polimerizacijom. Postoji intermedijarni korak u kojem nastaje međuprodukt koji se naziva laktid. Laktid je intermedijarni kompleks dobiven spajanjem dvije ili više molekula mliječne kiseline u prsten. Postoje tri vrste procesa kojima se može dobiti PLA, a to su polimerizacija kondenzacijom, azeotropna dehidracijska kondenzacija i polimerizacija otvaranjem prstena laktida.[5]

Polimerizacija kondenzacijom

Proces je podijeljen u tri koraka. Prvi korak je uklanjanje vode, drugi korak je oligomerna polikondenzacija i treći korak je polikondenzacija taljenjem visokomolekularne PLA. Sam proces komplicira upotreba agensa za spajanje lanaca te ostalih pomoćnih sredstava, što i poskupljuje proces.

Azeotropna dehidracijska kondenzacija

Proces je sličan direktnoj polikondenzaciji, no razlika je u tome da se ne upotrebljavaju agensi za spajanje lanaca. PLA se dobiva direktnom polikondenzacijom, a voda se odvodi azeotropnom destilacijom.

Polimerizacija otvaranjem prstena laktida

Proces počinje kondenzacijom mliječne kiseline čime nastaje PLA niskih molekularnih masa. Iz tih oligomera se kontroliranom depolimerizacijom dobivaju ciklički dimeri ili laktidi koji se pročišćavaju destilacijom. Prsten laktida se otvara uz prisustvo katalizatora te nastaje PLA kontrolirane molekulske mase. [6]

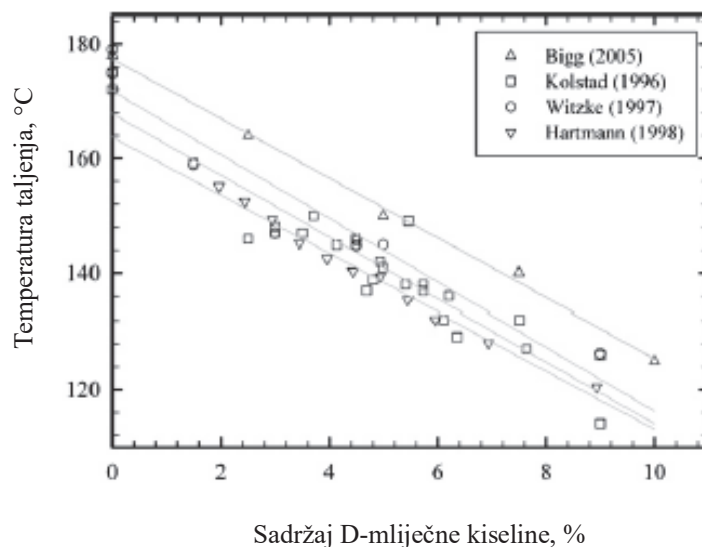
2.2.2. Toplinska svojstva PLA

2.2.2.1. Temperatura staklastog prijelaza

Temperatura staklastog prijelaza (T_g) važno je obilježje polimera. Na temelju T_g možemo reći u kakvom je stanju polimer pri sobnoj temperaturi. Ako je T_g manji od sobne temperature, polimer je u viskoelastičnom stanju, a ako je T_g veći od sobne temperature polimer je u staklastom (krutom) stanju. Za PLA T_g se nalazi u rasponu od 50 do 80 °C ovisno o molekulskoj masi PLA polimera. Što je veća molekulska masa to je viša T_g . [6]

2.2.2.2. Temperatura taljenja

Temperatura taljenja polimera ili talište (T_m) temperatura je pri kojoj polimer gubi svoju uređenu strukturu i prelazi u talinu. Talište čiste poli(L-mliječne kiseline) (PLLA) se nalazi u rasponu od 175 do 180 °C. Kako se više povećava količina D-mliječne kiseline u polimeru, linearno se smanjuje temperatura taljenja, što je prikazano na slici 4. Dodatkom 1 % D-enantiomera temperatura taljenja se smanjuje za 5 °C. [6]



Slika 4. Temperatura taljenja kao funkcija količine D – mliječne kiseline u polimeru [4]

Razlika u podacima na slici 4. je zbog različitih molekulskih masa polimera koji su se koristili u istraživanju. U istraživanju koje su proveli Witzke (1997) [7] i Bigg (2005) [8] koristila se PLA s molekulskom masom većom od 100 kg/mol, a Kolstad (1996) [9] je koristio PLA s molekulskom masom između 50 i 130 kg/mol. [6]

2.2.3. Fizikalna svojstva PLA

Fizikalna svojstva polimera ovise o molekulskoj masi, uređenosti strukture, stupnju kristalnosti, veličini sferolita, morfologiji i orijentaciji lanaca polimera. Fizikalna svojstva PLA ovise o količini enantiomera u polimeru. PLA polimer s količinom L-enantiomera većom od 93 % je polukristalni, a ako je količina između 50 i 93, polimer je u potpunosti amorfan.

PLA je hidrofoban polimer, s površinskom energijom u iznosu od 49 mJ m^{-2} [10], zbog prisutnosti $-\text{CH}_3$ grupa koje se nalaze u strukturi.[11]

Amorfni PLA je topljiv u kloroformu, dioksanu, toluenu, etil acetatu, tetrahidrofuranu, acetonu, piridinu, etil acetatu, ksilenu, dimetilformamidu i metil etil ketonu. Kristalni PLA nema dobru topljivost u većini navedenih otapala, no ima jako dobru topljivost u kloroformu. Tehnički PLA također nema dobru topljivost u većini navedenih otapala. Tipična neotapala za PLA su voda, alkoholi (metanol, etanol) i alkani (heksan, heptan).

Barijerna svojstva PLA su temeljito istraživana zbog njegove upotrebe u ambalaži. Istraživanjem je otkriveno da povećanjem stupnja kristalnosti PLA polimera permeabilnost vode manja. Povećanjem temperature permeabilnost kisika je veća.[10]

2.2.4. Mehanička svojstva PLA

Mehanička svojstva PLA mogu varirati ovisno o enantiomerskom sastavu, stupnju kristalnosti, molekulskoj masi, dodatku plastifikatora, punila i orijentaciji polimernih lanaca. Prema tome PLA može biti mekan i elastičan materijal ili krhak i čvrst materijal. [10] Komercijalni PLA (92 % L-enantiomera i 8% mezo-laktida) posjeduje Youngov modul u iznosu od 2,1 GPa, a može podnijeti deformacije do 9 %. Nakon plastifikacije komercijalnog PLA Youngov modul se smanji na 0,7 MPa, a dozvoljena deformacija se povisi do 200 % s pomakom T_g s $58 \text{ }^\circ\text{C}$ na $18 \text{ }^\circ\text{C}$. [12]

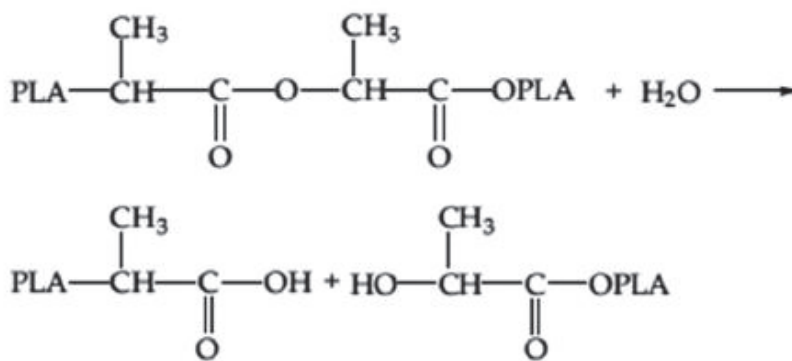
2.2.5. Degradacijska svojstva PLA

Postoje različite vrste degradacije PLA polimera: termička, hidrolitička, biološka, oksidativna, fotolitička i radiološka. PLA može degradirati već pri obrađivanju jer se pojavljuje termička i biološka degradacija. Oksidativna degradacija može pogoršati čvrstoću i žilavost PLA polimera jer se tijekom procesa degradacije raskida lanac polimera. Zbog prisutnosti tercijarnog ugljikovog atoma u strukturi, oksidacijska degradacija je olakšana. Reaktivnost polimernog lanca, tj. njegova degradacija ovisi o brojnim faktorima. Ti faktori su

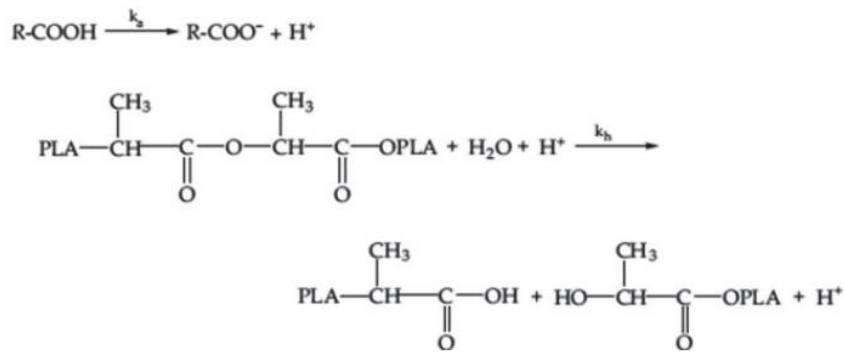
veličina i oblik molekula, temperatura, postotak vlage u zraku, kristalnost polimera, udio izomera u polimeru, koncentracija preostale mliječne kiseline, fizičko starenje, dimenzije proizvoda sačinjenog od PLA, primjese, molarna masa, difuzija vode i metalne nečistoće preostale od katalizatora. Degradacija polimera se može usporiti povećanjem molarne mase, M_w , i temperature staklastog prijelaza, T_g . Visok stupanj kristalnosti polimera može otežati degradaciju strukture. Polimeri niske molekulske mase traženiji su za medicinske primjene jer je vrijeme degradacije manje te se time smanjuje mogućnost infekcijske i upalne reakcije u tijelu.[13]

2.2.5.1. Hidrolitička degradacija PLA

Hidrolitička razgradnja PLA polimera bitna je za njegovu medicinsku primjenu. Reakcija hidrolitičke razgradnje važna je jer se u ljudskom tijelu PLA polimer raspada na monomer (mliječnu kiselinu) koja se prirodno javlja u tijelu. Zbog toga npr. nije potreban dodatni operativni postupak za uklanjanje PLA implantata već se on nakon nekog vremena u potpunosti razgradi i ukloni iz tijela. Hidrolitičku razgradnju, prikazanu na slici 5., ubrzavaju visoka temperatura i visoka vlaga. Pri tim uvjetima PLA se može razgraditi unutar nekoliko tjedana. Ako se kod reakcije hidrolize ne odvede produkti, zbog povećanja pH vrijednosti (zbog H^+ iona koji nastaju hidrolizom) reakcija degradacije postaje autokatalitička i raspadanje PLA polimera se ubrzava, proces je prikazan na slici 6.[14]



Slika 5. Hidrolitička razgradnja PLA polimera[14]



Slika 6. Autokatalitička reakcija hidrolize PLA polimera[14]

2.3. Primjena PLA polimera

Zbog svojstva biorazgradljivosti i biokompatibilnosti, PLA se često primjenjuje u medicinske svrhe, također se primjenjuje u ambalažnoj industriji, aditivnoj proizvodnji, u farmaceutskoj industriji, inženjerstvu i poljoprivredi.[13]

2.3.1. Primjena PLA u farmaceutskoj industriji

PLA se u farmaceutskoj industriji primjenjuje kao nosač lijekova. Može biti nosač raznih lijekova, npr. kontracepcije, lokalne anestezije, cjepiva, peptida i proteina i slično. Aktivna tvar lijeka (API, engl. – *Active pharmaceutical ingredient*) se kontinuirano može otpuštati u organizam na tri načina: erozijom, difuzijom i bubrenjem. Parametri koji utječu na brzinu otpuštanja API-ja u organizam su mehanička stabilnost i kristalnost PLA polimera koji se koristi kao nosač.[13]

2.3.2. Primjena PLA u medicinske svrhe

PLA se može primjenjivati u inženjerstvu tkiva kao okosnica/podloga za rast novog tkiva. Zbog biorazgradljivosti PLA ne mora se provoditi dva operacijska zahvata (ugradnja okosnice i vađenje nakon formiranja novog tkiva). S PLA je moguće napraviti poroznu strukturu okosnice za ugradnju, te one posjeduju visoku prekidnu čvrstoću i veliki modul. Točnije, primjenjuje se polimer poli(L-mliječna kiselina) (PLLA) jer je sačinjen od L-mliječne kiseline koja se prirodno javlja u ljudskom tijelu. Poželjno je da PLA polimer koji se koristi u svrhu ugradnje u ljudsko tijelo ima manju molarnu masu zbog manjeg vremena potrebnog za razgradnju polimera. [13]

2.3.3. Primjena PLA u ambalažnoj industriji

PLA se koristi kao biorazgradljiva ambalaža za pakiranje. Zbog visoke cijene proizvodnje PLA pakiranja se zasad koriste samo u tankim filmovima visoke vrijednosti, spremnicima za hranu i piće i premazima za papir. Jedna od prvih tvrtki koje su koristile PLA kao ambalažni materijal je tvrtka Danone iz Francuske. Koristila je PLA za izradu čašica za jogurt na Njemačkom tržištu. Tijekom zadnjeg desetljeća se PLA koristi kao ambalaža za pakiranje svježih hrane i robe kratkog trajanja, kao npr. voće i povrće. Neki od oblika PLA ambalaže su spremnici, čaše, zdjelice za sladoled i salatu, omoti za slatkiše, laminirani filmovi i boce za vodu. Trenutno se PLA najviše koristi za kompostabilne vrećice za biootpad kako bi se potaknulo kompostiranje.[12]

2.4. Polimerne otopine

Poznavanje interakcija između polimera i otapala važno je kod prerade polimera i pri upotrebi polimernog proizvoda. Kod prerade to je važno jer se iz polimerne otopine mogu dobiti brojna vlakna i filmovi, a kod upotrebe proizvoda je važno da polimer bude inertan, tj. da ne reagira s različitim kapljevinama koje se mogu naći u pakiranju. Polimerne otopine dijele se na prave polimerne otopine, koloidne disperzije i gelove. Kod pravih polimernih otopina postoji afinitet među komponentama otopina, spontano nastaju, imaju konstantnost koncentracije tijekom vremena (pri konstantnom tlaku i temperaturi), homogene su i termodinamički su stabilne. Kako je polimerni lanac sačinjen od velikog broja segmenata, posljedica toga je stvaranje polimernog klupka koje se može isprepletati. Polimerno klupko se drži zajedno uz pomoć intra- i intermolekularnih sila (disperzijske, dipol-dipol, dipol-inducirani dipol, vodikove veze). Proces otapanja polimera odvija se u dva stupnja. Prvi stupanj je bubrenje polimera gdje molekule otapala ulaze u polimerno klupko i ispunjavaju međumolekulski prostor unutar klupka. Time se stvara nabubrena gelasta masa. Drugi korak je otapanje, koje se može opisati kao neograničeno bubrenje. U ovom koraku se polimerno klupko „oslobađa“ iz gela, i difundira u otopinu. Razlog tome je jer su interakcije polimer-otapalo jače od interakcija polimer-polimer. Postoje dvije vrste otapala za polimere: „dobro“ otapalo i „loše“ otapalo, tj. „neotapalo“. Važno je napomenuti da polimerni lanci i u otopini zadržavaju konformaciju klupka. Faktori o kojima ovisi topljivost polimera su kemijska priroda polimera i otapala, molekulska masa polimera, fleksibilnost polimernog lanca, gustoća pakiranja makromolekula, homogenost kemijskog sastava lanca, kristalnost polimera, postojanje i gustoća umreženja i temperatura.

Molekulska masa

U nekom otapalu pri određenoj temperaturi se porastom molekulske mase smanjuje topljivost polimera.

Fleksibilnost polimernog lanca

Fleksibilni lanci se mogu opisati kao polimerni lanci čiji se segmenti mogu gibati neovisni jedan o drugom. Može se za njih reći da ne troše energiju na istovremeno kompletno odvajanje lanca. Kruti polimerni lanci ne mogu se gibati kao fleksibilni jer su interakcije između molekula otapala i polimera nedovoljno jake da kompletno odvoje lanac.

Gustoća pakiranja makromolekula

Manja gustoća pakiranja dovodi do smanjenja interakcija između lanaca i do bolje topljivosti polimera. Razlog tome je niža energija interakcija.

Homogenost kemijskog sastava lanca

Kemijski sastav mnogih polimera ovisi o uvjetima njihovog dobivanja. Polimeri dobiveni pri različitim uvjetima mogu se razlikovati po sastavu i zbog toga imati i različitu topljivost.

Kristalnost polimera

Na sobnoj temperaturi kristalasti polimeri su netopljivi. Kako bi se kristalaste polimere moglo otopiti potrebno je uložiti dodatnu energiju za razaranje kristalne rešetke.

Kemijsko umreženje

Umreženje nastaje kemijskim povezivanjem polimernih lanaca u gustu mrežu. Da bi polimer bio netopljiv potrebna je samo jedna veza između svaka dva lanca.

Temperatura

Topljivost polimera može se poboljšati i pogoršati povišenjem temperature. [15]

Kod otapanja polimera također se može primijeniti princip da se slično otapa u sličnom. Kriterij za sličnost je sličnost u energijama međumolekulnih interakcija, što se može izraziti parametrom topljivosti, δ . [15]

2.4.1. Parametar topljivosti

Kao što je već spomenuto, parametar topljivosti je mjera međumolekulnih interakcija. Parametar topljivosti se može opisati jednadžbom:

$$\delta = \sqrt{CED} \quad (3)$$

gdje je CED tzv. gustoća kohezijske energije koja se može izraziti jednadžbom:

$$CED = \frac{E}{V_m} \quad (4)$$

U jednadžbi (4) V_m je molarni volumen, a E je tzv. „molarna kohezijska energija“ i može se kod kapljevine pri beskonačno malom tlaku pretpostaviti da je približno jednaka molarnoj unutarnjoj energiji isparavanja, ΔU_i , i jednadžba (3) poprima oblik:

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta U_i}{V_m}} \quad (5)$$

Može se pretpostaviti da je volumen kapljevine puno manji od volumena pare i da se para ponaša kao idealni plin te slijedi da je

$$\Delta U_i = \Delta H_i - RT \quad (6)$$

Gdje je ΔH_i molarna entalpija isparavanja.

Jednadžba (6) se može uvrstiti u jednadžbu (5) te se dobije jednadžba za jednodimenzijski ili Hildebrandov parametar topljivosti:

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_i - RT}{V_m}} \quad (7)$$

„Dobro“ otapalo za polimer ima parametar topljivosti sličan ili identičan parametru topljivosti polimera. Kako se parametar topljivosti polimera ne može direktno izmjeriti, jer se polimer ne može prevesti u plinovito stanje bez degradacije, postoje indirektna tehnika određivanja parametra topljivosti polimera.

Indirektna tehnika određivanja parametra topljivosti polimera su:

- *Metoda spektra otapala*

Unutar niza otapala, s rastućim vrijednostima parametra topljivosti, postoji skupina otapala u kojem je dani polimer topljiv i uzima se da je parametar topljivosti polimera približno jednak parametru topljivosti otapala koje se nalazi u središtu područja topljivosti.

- *Metoda bubrenja*

Metoda bubrenja uključuje određivanje stupnja bubrenja djelomice umreženog polimera u nizu otapala. Polimeru se dodjeljuje vrijednost parametra topljivosti onog otapala u kojem je dobivena najveća vrijednost ravnotežnog stupnja bubrenja.

- *Metoda intrinzične viskoznosti*

Metoda intrinzične viskoznosti uključuje određivanje intrinzične viskoznosti (graničnog viskoznog broja), $[\eta]$, u nizu otapala. Polimeru se dodjeljuje vrijednost parametra topljivosti onog otapala u kojem je dobivena maksimalna vrijednost graničnog viskoznog broja.

- *Računska metoda*

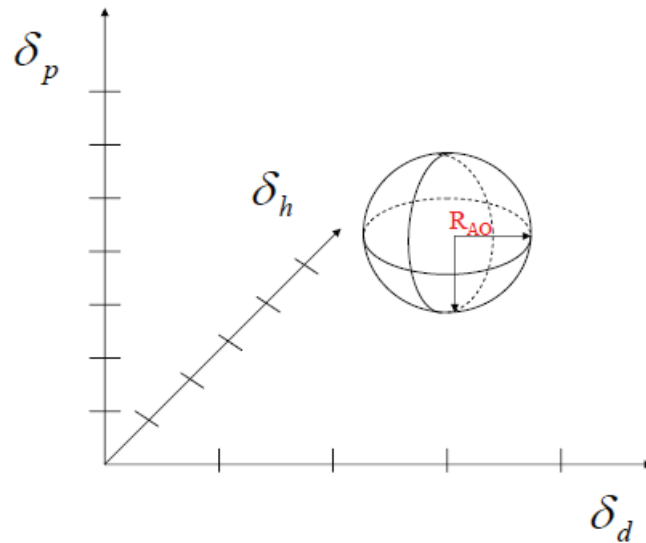
Računska metoda temelji se na zbrajanju tzv. konstanti molarnog privlačenja atoma, odnosno strukturnih skupina koje sačinjavaju ponavljajuću jedinicu u polimera.

Kod otopina koje imaju polarne sile i/ili vodikove veze kao međumolekulske veze sličnost parametara topljivosti otapala i polimera ne osigurava njihovu mješljivost.

Charles M. Hansen je 1967. predložio trodimenzijski parametar topljivosti kojem doprinose disperzijske sile, δ_d , polarne sile, δ_p , i sile vodikovih veza, δ_h .

$$\delta_o^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (8)$$

Disperzijske sile javljaju se kod svih sustava otapalo-polimer, a polarne sile i vodikove veze se javljaju samo između polarnih otapala i polarnih polimera. Hansen je nacrtao trokomponentni koordinatni sustav gdje se na koordinatama nalaze disperzijska komponenta, polarna komponenta i komponenta vodikovih veza te koordinate svih otapala u tom sustavu čine koherentan volumen, dok koordinate svih neotapala trebaju biti izvan tog volumena. Hansen je za disperzijsku komponentu uzeo dva puta veći razmak od onoga kod polarne komponente i komponente vodikovih veza. Time je dobio sferično područje interakcija, tzv. „kuglu topljivosti“, prikazanu na slici 7.[15]



Slika 7. Prikaz koordinatnog sustava prema Hansenu s prikazanom „kuglom topljivosti“ [15]

Otopljeni polimer karakterizira se koordinatama središta kugle i „polumjerom interakcija“, R_{AO} . Udaljenost pojedinačne točke od središta kugle opisano je jednadžbom:

$$R_A^2 = 4(\delta_{d,s} - \delta_{d,o})^2 + (\delta_{p,s} - \delta_{p,o})^2 + (\delta_{h,s} - \delta_{h,o})^2 \quad (9)$$

2.4.2. Viskoznost polimernih otopina

Viskoznost kapljevine svojstvo je koje govori kako kapljevina teče. Odnosno, viskoznost je pojava do koje dolazi zbog trenja koje se javlja zbog kohezijskih sila unutar kapljevine i adhezijskih sila na granici kapljevina–kruta tvar kroz koju ili po kojoj kapljevina teče. Viskoznost razrijeđenih otopina polimera puno je veća nego viskoznost čistog otapala. Razlog tome je veličina polimernih molekula. [1] Najčešće korišten viskozimetar za mjerenje viskoznosti razrijeđenih polimernih otopina je Ubbelohde-ov viskozimetar, čija je ilustracija prikazana na slici 8.



Slika 8. Ilustracija Ubbelohde-ovog viskozimetra [15]

U razrijeđenoj otopini polimera dinamička viskoznost se može izraziti jednadžbom:

$$\eta = \eta_0^*(1 + A_1C + A_2C^2 + \dots) \quad (10)$$

Gdje je η_0^* dinamička viskoznost otopine polimera pri nultoj koncentraciji C . Pošto je koncentracija C jednaka 0, η_0^* je jednaka viskoznosti čistog otapala. Mjerenjem vremena protjecanja polimerne otopine kroz kapilaru viskozimetra moguće je izračunati viskoznost jednadžbom:

$$\eta = \frac{\pi h g R^4 \rho t}{8 l V} - m \frac{\rho V}{8 \pi l t} \quad (11)$$

Desni izraz u jednadžbi (11) odgovara korekciji kinetičke energije i može se zanemariti pri malim brzinama protjecanja te se time dobije jednadžba Poiseuilleovog zakona:

$$\eta = \frac{\pi \Delta p R^4 t}{8 l V} \quad (12)$$

gdje je V volumen spremnika iz kojeg istječe otapalo ili otopina, l je duljina kapilare, Δp ($\Delta p = \rho g h$) je pad tlaka, R polimer kapilare i t je vrijeme protjecanja.

Kod određivanja viskoznosti razrijeđenih polimernih otopina ne koristi se apsolutna vrijednost viskoznosti, nego relativna viskoznost:

$$\eta_r = \frac{\eta_{otopine}}{\eta_{otapala}} \quad (13)$$

Pretpostavlja se da je gustoća otopine jednaka gustoći otapala pa se relativna viskoznost može odrediti mjerenjem vremena protjecanja čistog otapala i otopine između dvije oznake kapilarnog viskozimetra. Mjerenja se provode pri konstantnoj temperaturi jer je viskoznost funkcija temperature.

$$\eta_r = \frac{t_{otopine}}{t_{otapala}} \quad (14)$$

Zbog prisutnosti polimera u otapalu dolazi do porasta viskoznosti. Specifična viskoznost ili inkrement relativne viskoznosti je porast viskoznosti (zbog prisutnosti polimera) podijeljen s viskoznošću čistog otapala:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_{otopine} - \eta_{otapala}}{\eta_{otapala}} = \eta_r - 1 \quad (15)$$

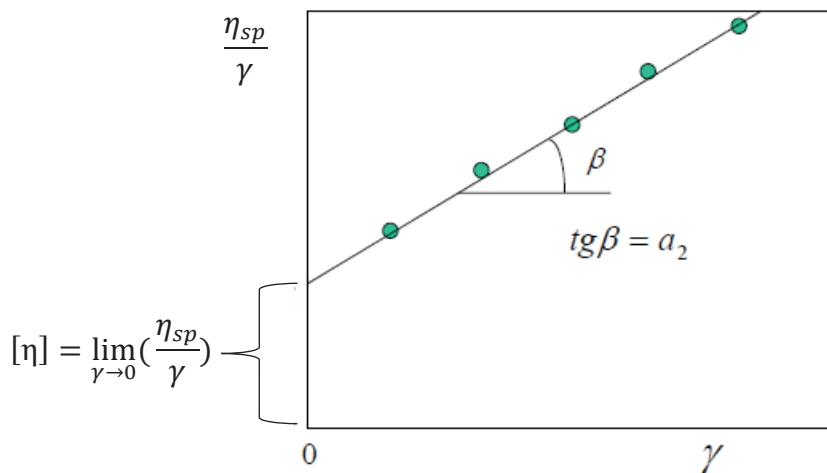
Reducirana viskoznost je omjer specifične viskoznosti, η_{sp} , i masene koncentracije polimera, γ :

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{\gamma} \quad (16)$$

Koncentracijska ovisnost η_{red} prikazuje se općim izrazom:

$$\frac{\eta_{sp}}{\gamma} = a_1 + a_2\gamma + a_3\gamma^2 + \dots \quad (17)$$

u kojem je za dovoljno razrijeđene otopine ovisnost linearna. Crtanjem grafa ovisnosti reducirane viskoznosti i masene koncentracije polimera u otopini (slika 9.) može se dobiti vrijednost graničnog viskoznog broja (granična viskoznost ili intrinzična viskoznost), $[\eta]$:



Slika 9. Grafički prikaz ovisnosti reducirane viskoznosti i koncentracije polimera, iznos odsječka na y-osi jednak je iznosu graničnog viskoznog broja [15]

Granični viskozni broj ovisi o međudjelovanjima polimer/otapalo i razmjernan je hidrodinamičkom volumenu polimernog klupka u otopini. Ovisnost između viskoznosti razrijeđene otopine polimera i koncentracije polimera može se izraziti preko Huggins-ove jednadžbe:

$$\frac{\eta_{sp}}{\gamma} = [\eta] + k'[\eta]^2\gamma \quad (18)$$

k' je Huggins-ova konstanta, često pod imenom konstanta nagiba, je konstanta dana za svaki par polimer-otapalo i njezina vrijednost je često između 0,3 i 0,5. Pretpostavka linearne ovisnosti η_{sp}/γ o γ polimera je općenito točna za fleksibilne lančane polimere i ekstrapolacija do nulte koncentracije je jednostavna.[1]

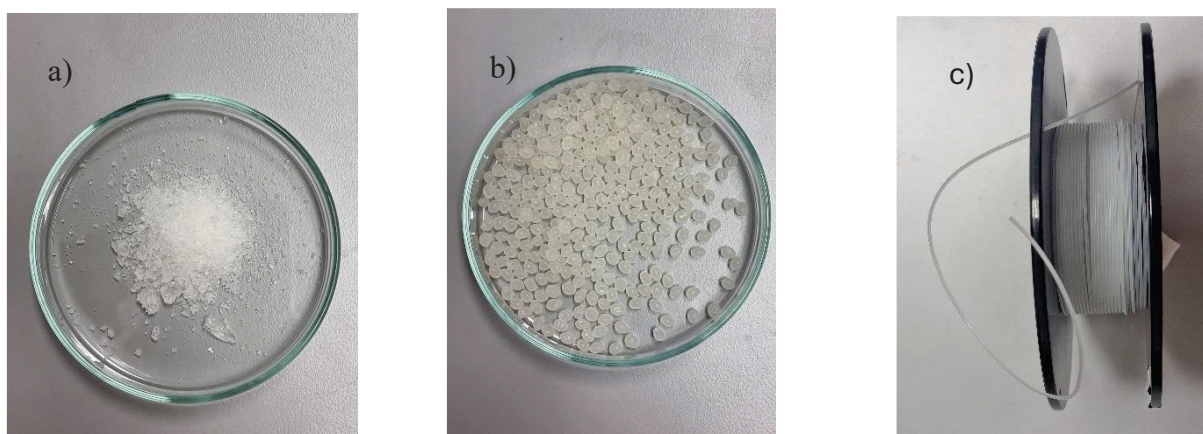
3. Eksperimentalni dio

U sklopu eksperimentalnog dijela ovog diplomskog rada provedena je viskozimetrijska karakterizacija razrijeđenih otopina poli(mliječne kiseline).

Eksperiment se provodi tako da se prirede otopine PLA različitih koncentracija te se mjeri vrijeme protjecanja čistog otapala i priređenih otopina između dviju oznaka na cijevi kapilarnog viskozimetra pri temperaturi termostata od 37 °C.

3.1. Materijali i kemikalije

Polimer koji se koristio je poli(mliječna kiselina) u različitim oblicima: CarboSynth PLA (BIOSYNTH) koji je amorfne strukture, Lactoprene 100M PLA (Poly-Med, Inc.) koji je kristalne strukture i tehnički PLA koji ima mješovitu strukturu i uz to punila koja daju specifična svojstva.



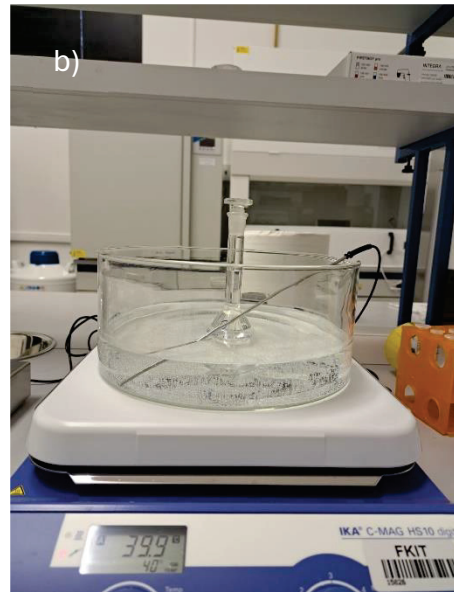
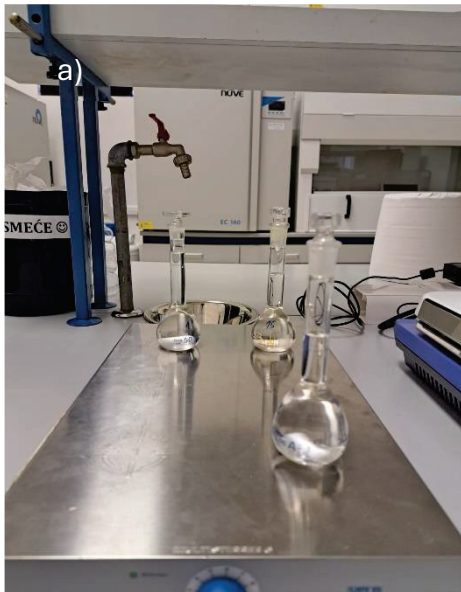
Slika 10. Uzorci PLA koji su se koristili u eksperimentu: a) prah Carbosynth PLA, b) granule tehničkog PLA, c) Lactoprene 100M PLA, filament za aditivnu proizvodnju, proizvođača PolyMed Inc.

Otapala koja su se koristila u pripremanju otopina različitih koncentracija su kloroform (p.a., 99,95 %, Lach-Ner, s.r.o., Neratovice, Češka), toluen (p.a., 99,5 %, Carlo Erba Reagenti, Cornaredo, Italija), 1,4-dioksan (p.a., 99,8 %, Carlo Erba Reagenti, Cornaredo, Italija), etil acetat (HPLC čistoća, Fischer Scientific, Leics, Ujedinjeno Kraljevstvo), i aceton (p.a., 99,98 %, Lach-Ner, s.r.o., Neratovice, Češka).

Laboratorijsko posuđe koje se koristilo u ovom eksperimentu su čaša od 100 mL, čaša od 2 L, odmjerne tikvice od 25 mL i 50 mL, špatula, Ubbelohde viskozimetri s konstantama u iznosu od 0,00431 cSt/sec i 0,00391 cSt/sec, magnetska miješalica s grijanjem i temperaturnim osjetilom, stalak i stezaljka, pipeta od 10 mL, propipeta.

3.2. Opis eksperimenta

U čašu od 2 L koja je poslužila kao termostat, ulije se demineralizirana voda do gornje oznake, zatim se stavi magnet te se sve skupa stavi na magnetsku miješalicu i uključi se miješanje i grijanje da se temperatura vode u čaši održava na 37 °C. Nadalje se pripremaju otopine PLA polimera različitih masenih koncentracija (3 mg/mL, 7 mg/mL, 11 mg/mL, 15 mg/mL i 19 mg/mL). Masa polimera izmjerena je na analitičkoj vagi točnosti 0,1 mg. Za pripravu otopina korištena su sljedeća otapala: kloroform, toluen, 1,4-dioksan, etil acetat i aceton. Svaka otopina se priprema zasebno, bez korištenja razrjeđenja matične otopine, zbog jednostavnosti izvedbe eksperimenta. Neka od otapala koja se koriste su lako hlapljiva pa se na taj način izbjegava nepoželjno hlapljenje otapala i posljedično povećanje koncentracije. Potrebno je u potpunosti otopiti polimer kako se kapilara u viskozimetru ne bi začepila. Viskozimetar se okomito uroni u vodu koja se nalazi u čaši od 2 L. Ovaj korak je potreban jer su konstante viskozimetra specificirane za 37 °C. Tikvice s otopinama se prije mjerenja stave u vodenu kupelj na 40 °C kako bi se izbjegao vremenski period zagrijavanja otopine nakon stavljanja u viskozimetar. Počinje se s mjerenjem vremena protjecanja čistog otapala, nakon čega se ispere viskozimetar s acetonom i osuši s vakuum sisaljkom, te se nakon toga može početi s mjerenjem vremena protjecanja otopina najprije od najmanje koncentracije kako bi se moglo pratiti kako se mijenja vrijeme protjecanja s povećanjem koncentracije. Nakon svakog mjerenja vremena protjecanja otopine potrebno je isprati viskozimetar s acetonom i osušiti s vakuum sisaljkom. Nakon što se mjerilo vrijeme protjecanja otopina amorfno PLA polimera, istim postupkom određeno je vrijeme protjecanja otopina za kristalni PLA polimer (Lactoprene 100M PLA, Poly-Med Inc.) i tehnički PLA polimer. Prikaz aparature korištene u eksperimentu dan je na slici 11.



Slika 11. Prikaz aparature korištene u eksperimentu: a) odmjerne tikvice za pripremanje otopina, b) predgrijavanje tikvica prije mjerenja i c) Ubbelohde viskozimetar u vodenoj kupelji

4. Rezultati i rasprava

Pretpostavlja se da se povećanjem koncentracije povećava viskoznost otopina. U računu za prikaz ovisnosti reducirane viskoznosti o masenoj koncentraciji PLA polimera koriste se jednadžbe (14), (15) i (16).

4.1. Rezultati mjerenja

4.1.1. Otopalo: etilacetat

U tablici 1. prikazani su rezultati mjerenja vremena protjecanja otopina PLA polimera ciljanih koncentracija u etilacetatu, između dviju oznaka na cijevi Ubbelohde-ovog viskozimetra konstante 0,00431 cSt/s.

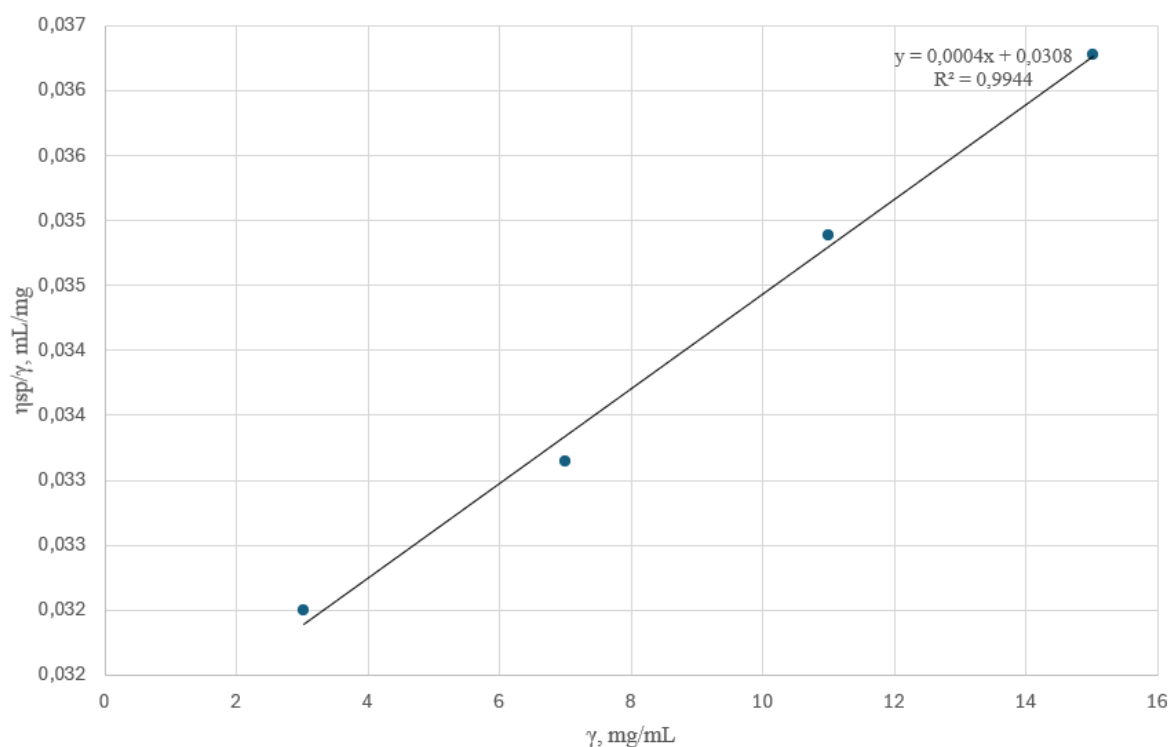
Tablica 1. Izmjerena vremena protjecanja otopina različitih koncentracija PLA u etil acetatu.

$\gamma(\text{PLA}) / \text{mg mL}^{-1}$	t / s		
0	103	103	104
3	114	113	113
7	127	128	127
11	143	143	143
15	160	159	160

U tablici 2. nalaze se izračunata aritmetička sredina dobivenih vremena protjecanja, standardna devijacija vremena, σ , i izračunate vrijednosti relativne viskoznosti, specifične viskoznosti i reducirane viskoznosti za otopine PLA polimera točno pripremljenih koncentracija u etil acetatu. Na slici 12. prikazana je ovisnosti reducirane viskoznosti o masenoj koncentraciji PLA polimera u etil acetatu.

Tablica 2. Prikaz rezultata i izračunate vrijednosti relativne viskoznosti, specifične viskoznosti i reducirane viskoznosti za sustav PLA/etil acetat.

γ , mg/mL	\bar{t} , s	σ	η_{rel}	η_{sp}	η_{sp}/γ , mL/mg
0	103,33	0,408248	/	/	/
3,024	113,33	0,408248	1,097	0,097	0,032
7,008	127,33	0,408248	1,232	0,232	0,033
11,004	143,00	0	1,384	0,384	0,035
15,028	159,67	0,408248	1,545	0,545	0,036



Slika 12. Grafički prikaz ovisnosti reducirane viskoznosti o masenoj koncentraciji PLA polimera u etila cetatu

4.1.2. Otopalo: kloroform

Otopine su pripravljene u tikvicama od 50 mL zbog efikasnosti. Bilo je potrebno izvagati veće mase zbog većeg volumena tikvice. Tražene mase su 150 mg, 350 mg, 550 mg i 750 mg. U tablici 3. dane su ciljane koncentracije polimera u otopini i izmjerena vremena protjecanja otopina PLA polimera između dviju oznaka na cijevi Ubbelohde-ovog viskozimetra konstante 0,00391 cSt/s.

Tablica 3. Izmjerena vremena protjecanja otopina različitih koncentracija PLA u kloroformu.

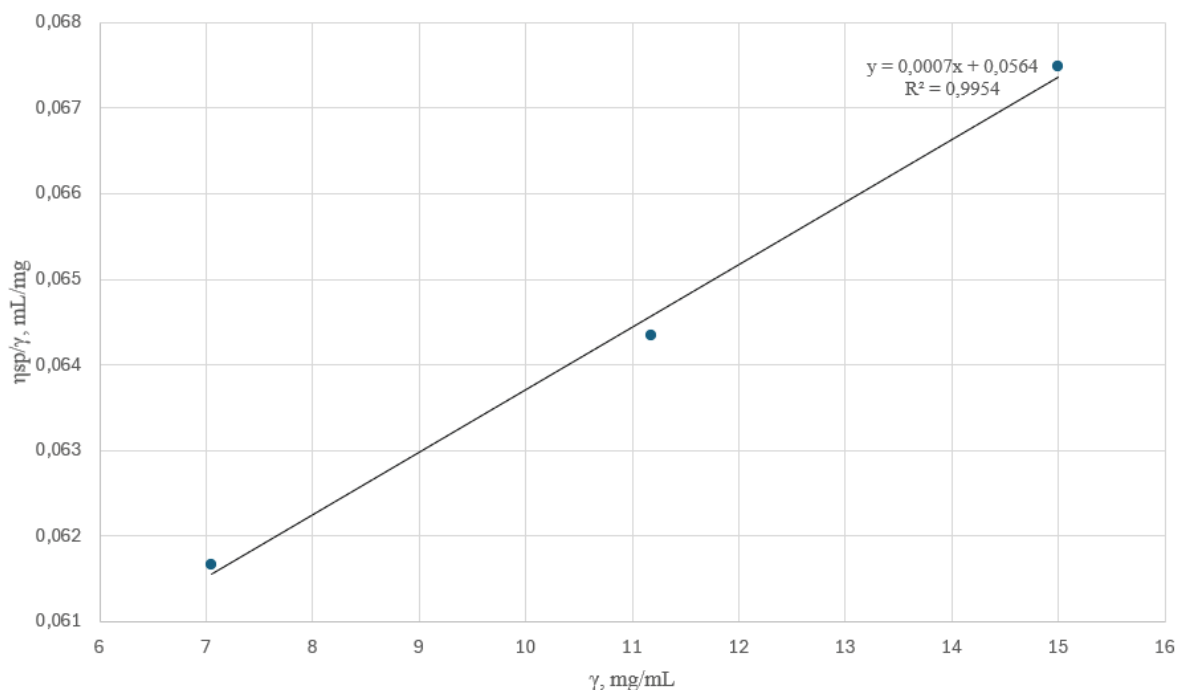
$\gamma(\text{PLA}) / \text{mg mL}^{-1}$	t / s		
0	90	88	89
3	101	102	102
7	117	118	118
11	139	141	143
15	167	165	163

U tablici 4. nalaze se izračunata aritmetička sredina dobivenih vremena protjecanja, standardna devijacija vremena i izračunate vrijednosti relativne viskoznosti, specifične viskoznosti i reducirane viskoznosti otopina točne koncentracije PLA u kloroformu. Na slici 13. prikazana je ovisnost reducirane viskoznosti o masenoj koncentraciji PLA polimera u kloroformu.

Tablica 4. Prikaz rezultata i izračunate vrijednosti relativne viskoznosti, specifične viskoznosti i reducirane viskoznosti za sustav PLA/kloroform.

$\gamma(\text{PLA}),$ mg/mL	\bar{t}, s	σ	η_{rel}	η_{sp}	$\eta_{\text{sp}} / \gamma, \text{mL/mg}$
0	89	0,707107	/	/	/
3,018	101,67	0,408248	1,239	0,239	0,079*
7,054	117,67	0,408248	1,435	0,435	0,062
11,182	141	1,414214	1,719	0,719	0,064
14,998	165	1,414214	2,012	1,012	0,067

*vrijednost reducirane viskoznosti za masenu koncentraciju iznosa 3,018 mg/mL odstupa od drugih rezultata te se izbacuje iz prikaza na grafu (slika 13).



Slika 13. Grafički prikaz ovisnosti reducirane viskoznosti o masenoj koncentraciji PLA polimera u kloroformu

4.1.3. Otopalo: 1,4 – dioksan

Tablica 5. prikazuje izmjerena vremena protjecanja otopina ciljanih koncentracija polimera između dviju oznaka na cijevi Ubbelohde-ovog viskozimetra konstante 0,00431 cSt/s.

Tablica 5. Izmjerena vremena protjecanja otopina različitih koncentracija PLA u 1,4 – dioksanu.

γ(PLA) / mg mL ⁻¹	t / s		
0	233	236	237
3	269	267	267
7	307	310	307
11	349	351	355
15	402	402	402

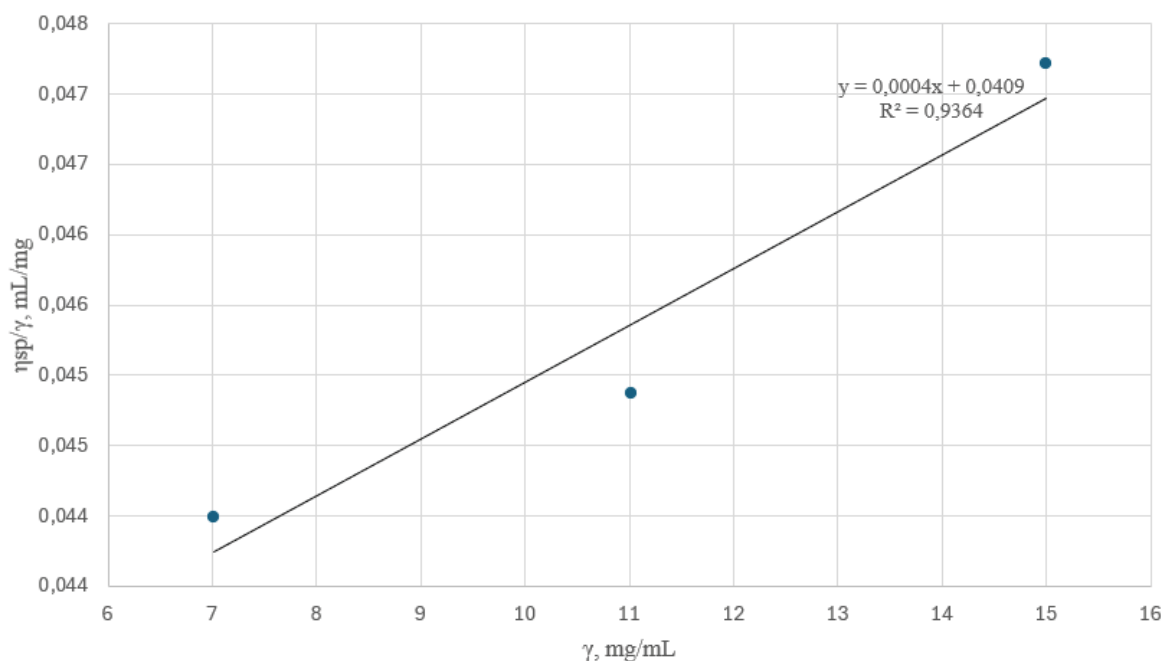
U tablici 6. nalaze se izračunata aritmetička sredina dobivenih vremena protjecanja, standardna devijacija vremena i izračunate vrijednosti relativne viskoznosti, specifične viskoznosti i reducirane viskoznosti otopina točne koncentracije PLA u 1,4 – dioksanu. Na

slici 14. prikazana je ovisnost reducirane viskoznosti o masenoj koncentraciji PLA u 1,4 – dioksanu.

Tablica 6. Prikaz rezultata i izračunate vrijednosti relativne viskoznosti, specifične viskoznosti i reducirane viskoznosti za sustav PLA/1,4 – dioksan.

$\gamma(\text{PLA}),$ mg/mL	$\bar{t},$ s	σ	η_{rel}	η_{sp}	$\eta_{\text{sp}}/\gamma,$ mL/mg
0	235,33	1,47196	/	/	/
3,028	267,67	0,816497	1,137	0,137	0,045
7,02	308,00	1,224745	1,309	0,309	0,044
11,016	351,67	2,160247	1,494	0,494	0,045
15	402,00	0	1,708	0,708	0,047

*vrijednost reducirane viskoznosti za masenu koncentraciju iznosa 3,028 mg/mL odstupa od rezultata te se izbacuje iz prikaza na grafu (slika 14).



Slika 14. Grafički prikaz ovisnosti reducirane viskoznosti o masenoj koncentraciji PLA polimera u 1,4 – dioksanu

4.1.4. otopalo: toluen

Tablica 7. prikazuje izmjerena vremena protjecanja otopina PLA u toluenu, ciljanih koncentracija polimera, između dviju oznaka na cijevi Ubbelohde-ovog viskozimetra konstante 0,00431 cSt/s.

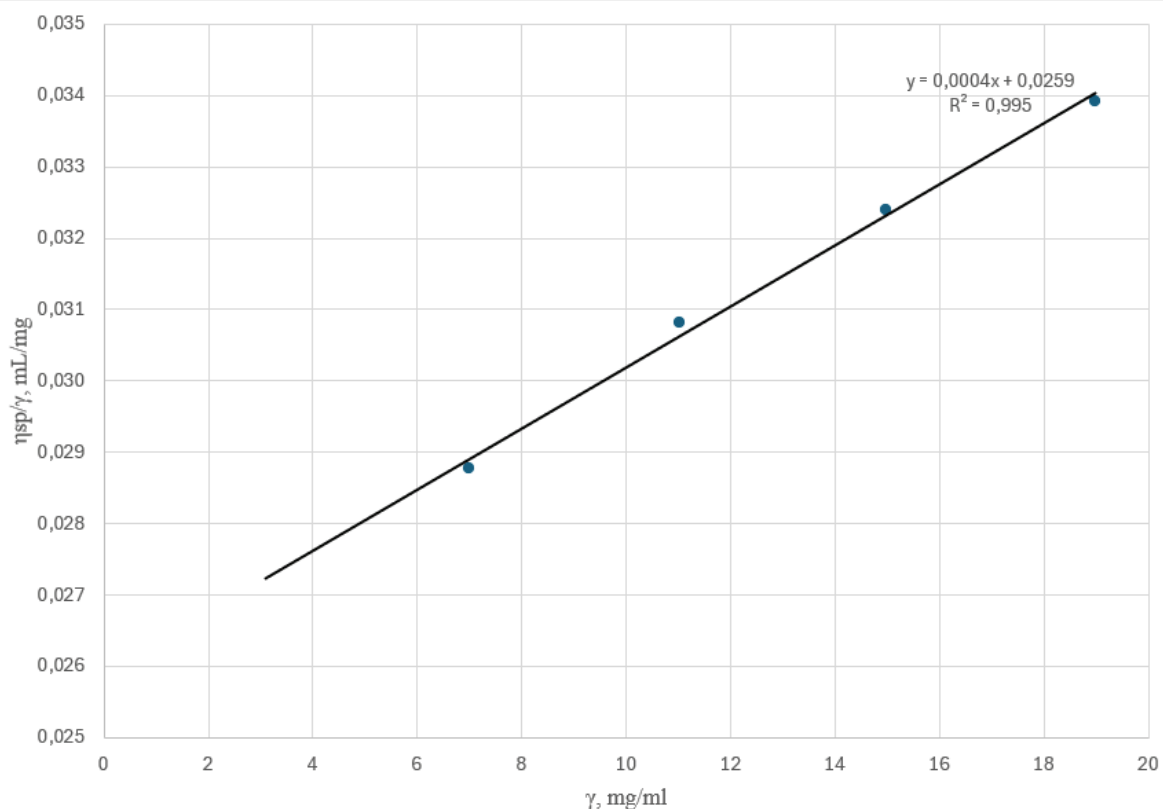
Tablica 7. Izmjerena vremena protjecanja otopina različitih koncentracija PLA u toluenu.

$\gamma(\text{PLA}) / \text{mg mL}^{-1}$	t / s				
0	155	156	157	159	/
3	170	172	172	168	/
7	188	186	191	/	/
11	208	207	211	210	214
15	232	231	232	237	232
19	258	260	254	259	/

U tablici 8. nalaze se izračunata aritmetička sredina dobivenih vremena protjecanja, standardna devijacija vremena i izračunate vrijednosti relativne viskoznosti, specifične viskoznosti i reducirane viskoznosti otopina točne koncentracije PLA u toluenu. Na slici 15. prikazana je ovisnost reducirane viskoznosti o masenoj koncentraciji PLA u toluenu.

Tablica 8. Prikaz rezultata i izračunate vrijednosti relativne viskoznosti, specifične viskoznosti i reducirane viskoznosti za sustav PLA/toluen.

$\gamma(\text{PLA}),$ mg/mL	$\bar{t}, \text{ s}$	σ	η_{rel}	η_{sp}	$\eta_{\text{sp}} / \gamma,$ mL/mg
0	156,75	1,707825	/	/	/
3,088	170,50	1,914854	1,088	0,088	0,028
7,004	188,33	2,516611	1,201	0,201	0,029
11,024	210,00	2,738613	1,340	0,340	0,031
14,976	232,80	2,387467	1,485	0,485	0,032
18,992	257,75	2,629956	1,644	0,644	0,034



Slika 15. Grafički prikaz ovisnosti reducirane viskoznosti o masenoj koncentraciji PLA polimera u toluenu

4.1.5. otapalo: aceton

Zbog loše ponovljivosti rezultata mjerenja dobivenih za otopinu PLA u acetonu masene koncentracije 3 mg/mL, pripremljene su otopine masenih koncentracija 7, 11, 15 i 19 mg/mL. U tablici 9. nalaze se ciljane koncentracije polimera u otopini i izmjerena vremena protjecanja otopina između dviju oznaka na cijevi Ubbelohde-ovog viskozimetra konstante 0,00391 cSt/s.

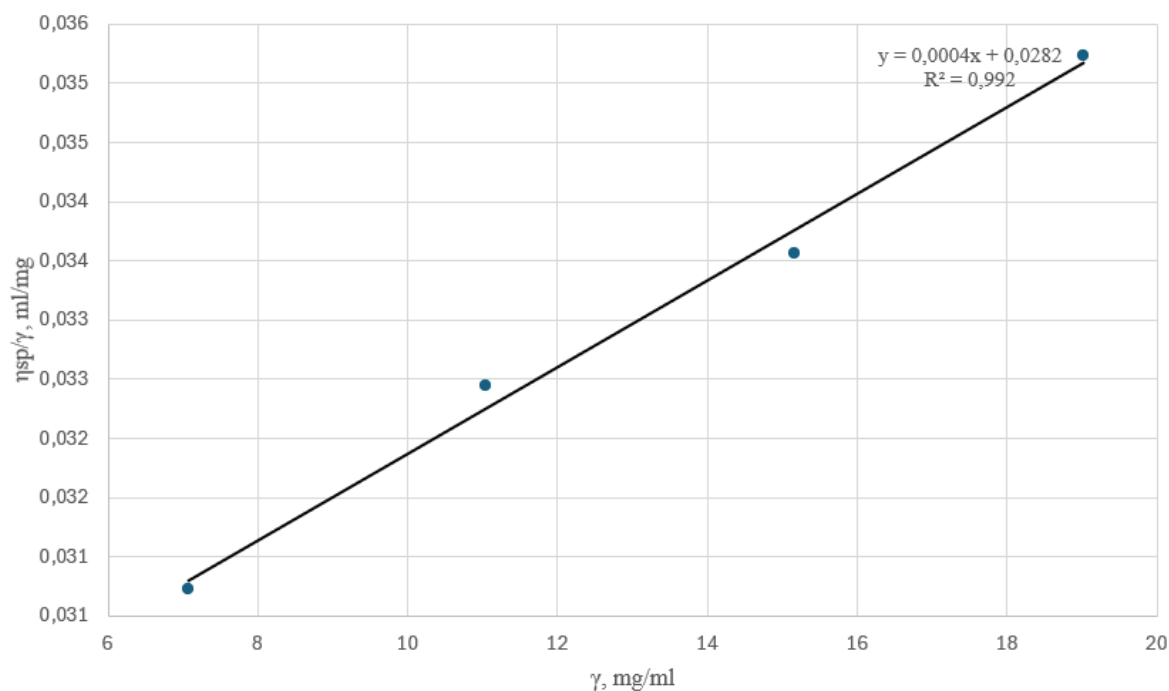
Tablica 9. Izmjerena vremena protjecanja otopina različitih koncentracija PLA u acetonu.

γ(PLA) / mg mL ⁻¹	t / s		
0	95	95	95
7	116	115	116
11	129	129	129
15	143	143	144
19	158	158	160

U tablici 10. nalaze se izračunata aritmetička sredina dobivenih vremena protjecanja, standardna devijacija vremena i izračunate vrijednosti relativne viskoznosti, specifične viskoznosti i reducirane viskoznosti otopina točne koncentracije PLA u acetonu. Na slici 16. prikazana je ovisnost reducirane viskoznosti o masenoj koncentraciji PLA u acetonu.

Tablica 10. Prikaz rezultata i izračunate vrijednosti relativne viskoznosti, specifične viskoznosti i reducirane viskoznosti za sustav PLA/aceton.

$\gamma(\text{PLA}),$ mg/mL	$\bar{t},$ s	σ	η_{rel}	η_{sp}	$\eta_{\text{sp}}/\gamma,$ mL/mg
0	95	0	/	/	/
7,08	115,67	0,408248	1,218	0,218	0,031
11,032	129	0	1,358	0,358	0,032
15,16	143,33	0,408248	1,509	0,509	0,034
19,02	158,67	0,816497	1,670	0,670	0,035



Slika 16. Grafički prikaz ovisnosti reducirane viskoznosti o masenoj koncentraciji PLA polimera u acetonu

4.1.6. Lactoprene 100M (Poly-Med, Inc.) PLA polimer

Otapalo: kloroform

Tablica 11. prikazuje izmjerena vremena protjecanja otopina ciljanih koncentracija kristalnog PLA polimera u kloroformu između dviju oznaka na cijevi Ubbelohde-ovog viskozimetra konstante 0,00431 cSt/s.

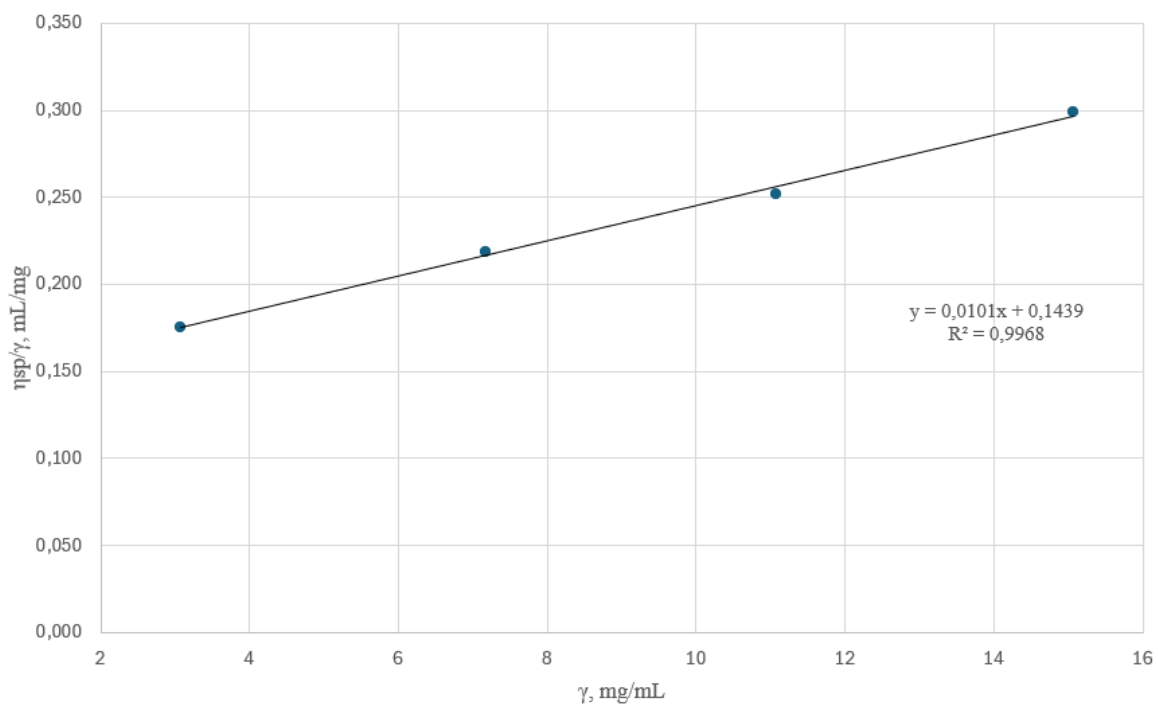
Tablica 11. Izmjerena vremena protjecanja otopina različitih koncentracija PLA (Lactoprene 100M) u kloroformu.

$\gamma(\text{PLA}) / \text{mg mL}^{-1}$	t / s		
0	81	81	81
3	124	125	125
7	205	210	209
11	309	305	307
15	443	448	445

U tablici 12. nalaze se izračunata aritmetička sredina dobivenih vremena protjecanja, standardna devijacija vremena i izračunate vrijednosti relativne viskoznosti, specifične viskoznosti i reducirane viskoznosti otopina točne koncentracije kristalnog PLA u kloroformu. Na slici 17. prikazana je ovisnost reducirane viskoznosti o masenoj koncentraciji PLA (Lactoprene 100M) u kloroformu.

Tablica 12. Prikaz rezultata i izračunate vrijednosti relativne viskoznosti, specifične viskoznosti i reducirane viskoznosti za sustav PLA (Lactoprene 100M)/kloroform.

$\gamma(\text{PLA}),$ mg/mL	$\bar{t}, \text{ s}$	σ	η_{rel}	η_{sp}	$\eta_{\text{sp}} / \gamma,$ mL/mg
0	81	0	/	/	/
3,08	124,67	0,471405	1,539	0,539	0,175
7,168	208	2,160247	2,568	1,568	0,219
11,076	307	1,632993	3,790	2,790	0,252
15,068	445,33	2,054805	5,498	4,498	0,299



Slika 17. Grafički prikaz ovisnosti reducirane viskoznosti o masenoj koncentraciji kristalastog PLA polimera u kloroformu

4.1.7. Tehnički PLA

Otopina tehničkog PLA se pripremila se u tikvicama od 50 mL radi lakšeg vaganja. Tehnički PLA je u obliku granula te je teško izvagati male mase s malim odstupanjem. Ovako se izbjeglo veliko odstupanje u koncentraciji polimera u otapalu. Mase koje je potrebno izvagati su 150 mg, 350 mg, 550 mg i 750 mg. Tablica 13. prikazuje izmjerena vremena protjecanja otopina ciljanih koncentracija tehničkog PLA polimera između dviju oznaka na cijevi Ubbelohde-ovog viskozimetra.

Otapalo: *kloroform*

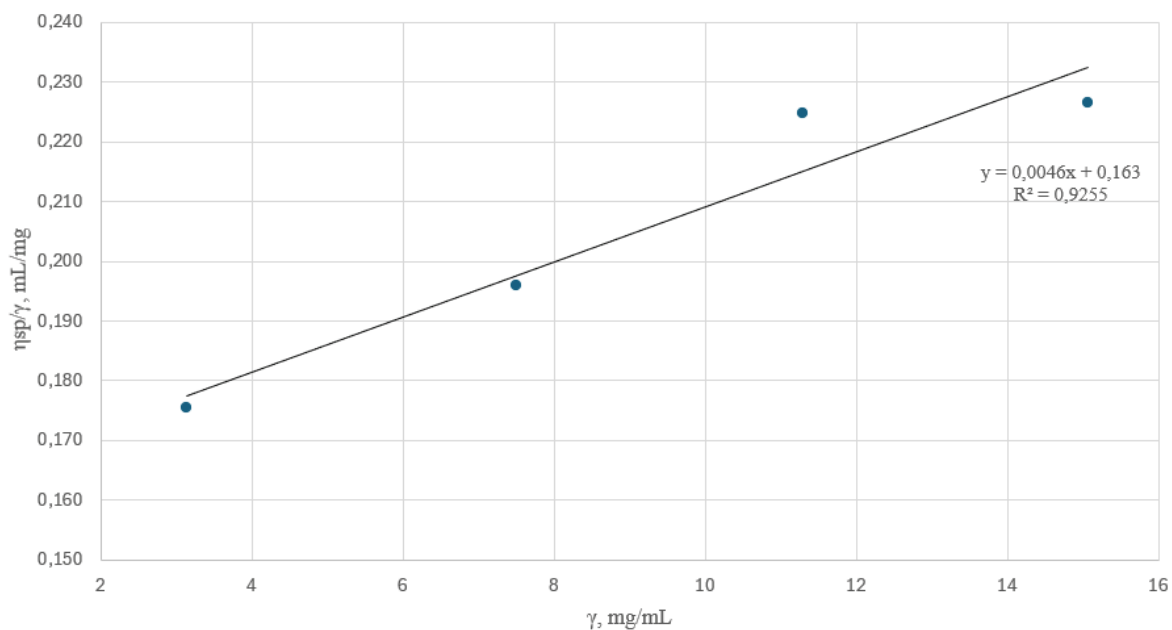
Tablica 13. Izmjerena vremena protjecanja otopina različitih koncentracija tehničkog PLA u kloroformu.

γ(PLA) / mg mL ⁻¹	t / s		
0	81	81	81
3	127	127	127
7	200	200	200
11	287	287	286
15	358	358	357

U tablici 14. nalaze se izračunata aritmetička sredina dobivenih vremena protjecanja, standardna devijacija vremena i izračunate vrijednosti relativne viskoznosti, specifične viskoznosti i reducirane viskoznosti otopina točne koncentracije tehničkog PLA u kloroformu. Na slici 18. prikazana je ovisnosti reducirane viskoznosti o masenoj koncentraciji tehničkog PLA u kloroformu.

Tablica 14. Prikaz rezultata i izračunate vrijednosti relativne viskoznosti, specifične viskoznosti i reducirane viskoznosti za sustav tehnički PLA/kloroform.

$\gamma(\text{PLA}),$ mg/mL	$\bar{t},$ s	σ	η_{rel}	η_{sp}	$\eta_{\text{sp}}/\gamma,$ mL/mg
0	81	0	/	/	/
3,142	125,67	0,816497	1,551	0,551	0,176
7,496	200	0	2,469	1,469	0,196
11,298	286,67	0,408248	3,539	2,539	0,225
15,074	357,67	0,408248	4,416	3,416	0,227



Slika 18. Grafički prikaz ovisnosti reducirane viskoznosti o masenoj koncentraciji tehničkog PLA polimera u kloroformu

4.2. Rasprava

Tablica 15. prikazuje dobivene rezultate određivanja intrinzične viskoznosti i Hugginsove konstante, k_H , za istraživane otopine PLA .

Tablica 15. Vrijednosti intrinzične viskoznosti i Hugginsove konstante za istraživane otopine PLA

Otapalo						
	PLA(CarboSynth)		PLA(Lactoprene 100M)		Tehnički PLA	
	$[\eta]/\text{mLmg}^{-1}$	k_H	$[\eta]/\text{mLmg}^{-1}$	k_H	$[\eta]/\text{mLmg}^{-1}$	k_H
Kloroform	0,0564	0,22	0,1439	0,49	0,1629	0,17
Toluen	0,0259	0,60	/	/	/	/
Etilacetat	0,0308	0,42	/	/	/	/
1,4-dioksan	0,0409	0,24	/	/	/	/
Aceton	0,0282	0,50	/	/	/	/

Vidljivo je da je kod amornog PLA (CarboSynth) vrijednost intrinzične viskoznosti najviša u kloroformu, a najmanja je u toluenu. Može se zaključiti da je od istraživanih otapala kloroform najbolje otapalo za amorfni PLA, a toluen najlošije otapalo. Vrijednosti Hugginsovih konstanti k_H podupiru prethodni zaključak. Niže vrijednosti k_H dobivene za otopine PLA u kloroformu i 1,4-dioksanu ukazuju da su kloroform i 1,4-dioksan bolja otapala za PLA u usporedbi s etil acetatom, acetonom i toluenom.

Viskozimetrijska mjerenja za kristalasti (Lactoprene 100M) i tehnički PLA provedena su samo u kloroformu jer se samo u njemu mogu lako otopiti pri uvjetima na kojima je rađeno mjerenje. U svim drugim otapalima navedeni polimeri samo nabubre jer se otapalo zadržava između slojeva kristalaste strukture i ne može se postići beskonačno bubrenje, odnosno otapanje. [16] Više vrijednosti intrinzične viskoznosti ova dva polimera mogu ukazivati na više vrijednosti njihovih molekulskih masa u usporedbi s amornim PLA (CarboSynth). Vrijednost Hugginsove konstante za kristalast (Lactoprene 100M) je 0,49 i viša je od k_H procijenjene za ostala dva polimera (amorfni i tehnički PLA) što također ukazuje da međudjelovanja otapala i polimera ovise i o strukturi polimera.

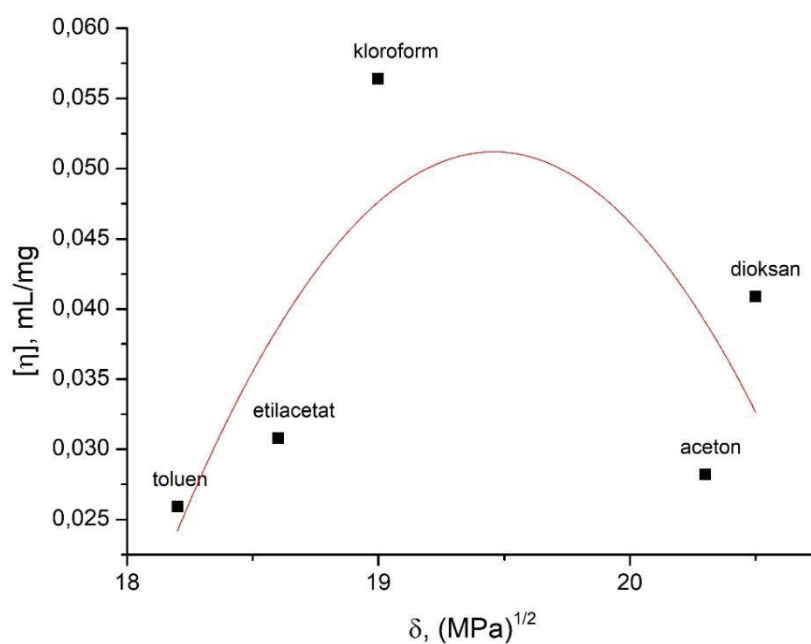
Dobiveni rezultati potvrđuju teoriju da se povećanjem koncentracije polimera u otopini povećava viskoznost. Kod nekih otapala (1,4-dioksan, toluen, kloroform) odbacila su se mjerenja pri 3 mg/mL zbog odstupanja rezultata u usporedbi s mjerenjima pri drugim koncentracijama. Pri malim koncentracijama više dolaze do izražaja eventualne netočnosti u odvagama polimera pa može doći do precjenjivanja vrijednosti reducirane viskoznosti. Po standardnoj devijaciji vremena protjecanja, σ , može se vidjeti da je u acetonu i etil acetatu postignuta najbolja ponovljivost rezultata. Zbog velikih odstupanja rezultata ponovljena su mjerenja s otopinama PLA u toluenu i 1,4-dioksanu koncentracije od 19 mg/mL. Niti s ovom koncentracijom nije dobivena zadovoljavajuća ponovljivost pa su se pri određivanju intrinzične viskoznosti koristili rezultati mjerenja dobiveni s ostale tri koncentracije.

Tablica 16. prikazuje ukupni parametar topljivosti i njegove komponente (uslijed disperzijskih i polarnih sila, te vodikovih veza) za otapala koja su se koristila za otapanje amorfno (CarboSynth) PLA.[17]

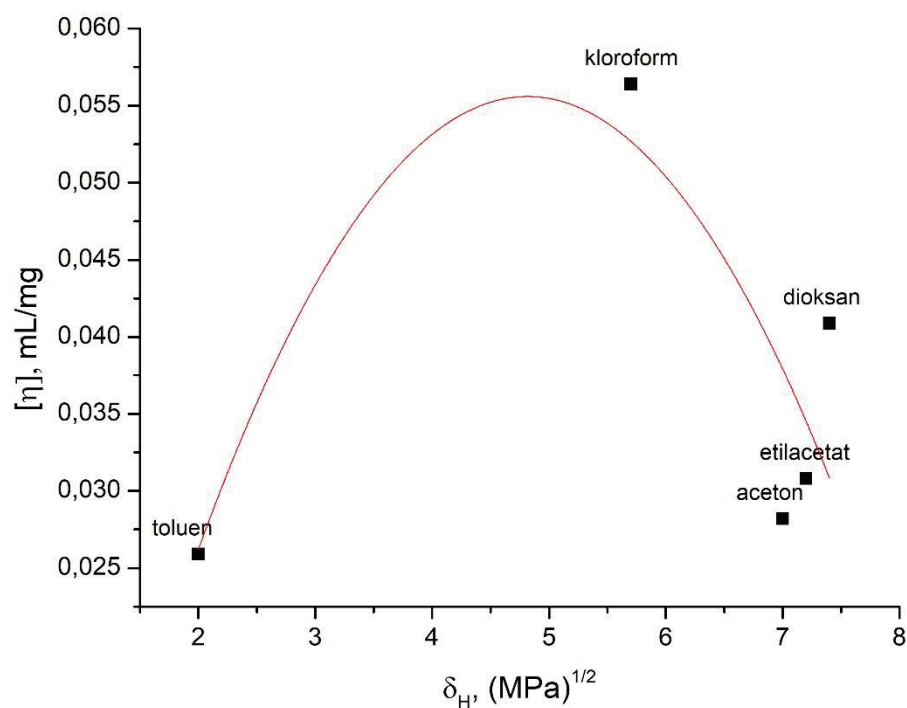
Tablica 16. Parametar topljivosti i komponente parametra topljivosti za korištena otapala .[17]

Otapalo	δ , (MPa) ^{1/2}	δ_d , (MPa) ^{1/2}	δ_p , (MPa) ^{1/2}	δ_H , (MPa) ^{1/2}
Kloroform	19	17,8	3,1	5,7
Toluen	18,2	18	1,4	2
Etilacetat	18,6	15,8	5,3	7,2
1,4-dioksan	20,5	19	1,8	7,4
aceton	20,3	15,5	10,4	7

Kako bi se odredio parametar topljivosti amorfno PLA potrebno je skicirati ovisnost granične viskoznosti o parametru topljivosti korištenih otapala. Tako se dobije krivulja iz čijeg se maksimuma odredi parametar topljivosti polimera. Na slici 19. prikazana je ovisnost intrinzične viskoznosti o ukupnom parametru topljivosti otapala, a na slici 20 o komponenti parametra topljivosti uslijed vodikovih veza. Ovisnost $[\eta]$ o druge dvije komponente parametra topljivosti (disperzijske i polarne) nije se mogla odgovarajuće opisati pa je izostavljena iz prikaza.



Slika 19. Grafički prikaz ovisnosti intrinzične viskoznosti otopina amorfnog PLA o parametru topljivosti otapala



Slika 20. Grafički prikaz ovisnosti intrinzične viskoznosti otopina amorfnog PLA o komponenti parametra topljivosti uslijed vodikovih veza

Poli(mliječna kiselina) u strukturi posjeduje estersku skupinu s kojom može formirati vodikovu vezu s kloroformom. Formiranje vodikovih veza u polimernim otopinama ovisi i o drugim faktorima kao što su npr. steričke smetnje. Od svih istraživanih otapala molekula kloroforma je najmanja pa i to može biti razlog bolje interakcije s polimerom.

Iz maksimuma krivulja koje su prikazane na slikama 19. i 20. određen je ukupni parametar topljivosti amorfnog PLA polimera, δ , i komponenta parametra topljivosti uslijed vodikovih veza, δ_H , te su uspoređeni s literaturnim podacima parametara topljivosti za poli(mliječnu kiselinu) [18,19] (Tablica 17).

Tablica 17. Usporedba eksperimentalno određenih vrijednosti parametara topljivosti i literaturnih vrijednosti

PLA	δ , (MPa) ^{1/2}	δ_d , (MPa) ^{1/2}	δ_p , (MPa) ^{1/2}	δ_H , (MPa) ^{1/2}
		19,45	/	/
Literaturni podaci [18,19]	19,5	17,61	5,30	5,80

Može se zaključiti da je dobiveno zadovoljavajuće slaganje između eksperimentalno određenih parametara topljivosti u ovom radu i literaturnih podataka [18,19].

Intrinzična viskoznost polimera je funkcija viskoznog prosjeka molekulskih masa (M_v).

Prema Mark–Houwinkovoj jednadžbi:

$$[\eta] = K \cdot M_v^a \quad (19)$$

gdje su K i a Mark–Houwinkove konstante. Prema literaturi [20] za razrijeđene kloroforme otopine PLA pri 30°C ovisnost intrinzične viskoznosti o prosjecima (viskoznim/masnim) molekulskih masa može se opisati sljedećim jednadžbama:

$$[\eta] = 0,0131 M_v^{0,777}$$

$$[\eta] = 0,0153 M_w^{0,759}$$

Pritom, dimenzije $[\eta]$ su izražene u mL/g. Na temelju ovih jednadžbi procijenjeni su prosjeci molekulskih masa istraživanih polimera (Tablica 18).

Tablica 18. Intrinzična viskoznost u kloroformu te izračunate i literaturne vrijednosti [21] prosjeka molekulskih masa istraživanih PLA.

Otopalo Kloroform	PLA(CarboSynth)	PLA(Lactoprene 100M)	Tehnički PLA
	$[\eta]/\text{mLg}^{-1}$	56,4	144
M_v/kDa	47,53	159	186,13
M_w/kDa	50,01	172	202,29
* M_w/kDa		168	
* M_n/kDa		116	
** M_w/kDa		167	
** M_n/kDa		112	

*literaturne vrijednosti za PLA granule [21]

** literaturne vrijednosti za PLA filament [21]

Za PLA Lactoprene 100M dobivena vrijednost za M_w (172 kDa) dobro se slaže s literaturnim vrijednostima dobivenim karakterizacijom granula i filamenata istog polimera (168 kDa i 167 kDa) [21].

5. Zaključak

U ovom diplomskom radu ispitivala se viskoznost razrijeđenih otopina PLA (amorfno, kristalasto i tehničko). Viskoznost otopina amorfno polimera u kloroformu manja je od viskoznosti otopina kristalasto i tehničko polimera u istom otapalu i pri istoj temperaturi zbog manjeg prosjeka molekulskih masa. Male molekule otapala mogu lako ući između polimernih lanaca amorfno PLA. Vrijednosti intrinzične viskoznosti i Hugginsovih konstanti ukazuju da dobrota otapala pada u nizu:

kloroform < 1,4-dioksan < etil acetat < aceton < toluen

Kod kristalasto i tehničko polimera molekule teže ulaze u međumolekulski prostor, pa mogu ostati neotopljene. Procijenjene vrijednosti parametra topljivosti i prosjeka molekulskih masa pokazuju dobro slaganje s literaturnim vrijednostima.

6. Literatura

- [1] W. R. Moore, *Viscosities of dilute polymer solutions*, School of Polymer Science, University of Bradford, England (1967)
- [2] Benninga, H. A. (1990). *A History of Lactic Acid Making*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands.
- [3] Komesu, A., Oliveira, J. A. R. d., Martins, L. H. d. S., Wolf Maciel, M. R., Maciel Filho, R., Lactic acid production to purification: A review, *BioResources* **12** (2017) 4364-4383.
- [4] W. H. Carothers, G. L. Dorough, and F. J. Van Natta (1932) *Journal of the American Chemical Society* **54**, 761–772.
- [5] Garlotta D., A Literature Review of Poly(Lactic Acid), *J. Polym. Environ.* **9** (2002) 63-84.
- [6] Saeidlou, S., Huneault, M.A., Li, H. and Park, C.B. (2012). Poly(lactic acid) crystallization. *Progress in Polymer Science*, **37**(12), pp.1657–1677. doi:<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.07.005>
- [7] Witzke DR. Introduction to properties engineering and prospects of polylactide polymers. PhD Dissertation. E. Lansing, MI: Michigan State University, 1997.
- [8] Bigg DM. Polylactide copolymers: effect of copolymer ratio and end capping on their properties. *Advances in Polymer Technology* 2005;24:69-82.
- [9] Kolstad JJ. Crystallization kinetics of poly(l-lactide-co-mesolactide). *Journal of Applied Polymer Science* 1996;62:1079–91.
- [10] Södergård, A., & Stolt, M. (2002). Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Progress in Polymer Science*, **27**(6), 1123–1163. doi:10.1016/s0079-6700(02)00012-6.
- [11] Chan M. C., Vandi L. J., Pratt S., Halley P., Richardson D., Werker A, Laycock B., Composites of Wood and Biodegradable Thermoplastics: A Review, *u: Polymer Reviews*, **58** (2017) 444-494.

- [12] Avérous, L. (2008). Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications. In: Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. [online] pp.433–450. doi:<https://doi.org/10.1016/b978-0-08-045316-3.00021-1>.
- [13] Ebrahimi, F. and Ramezani Dana, H. (2021). Poly lactic acid (PLA) polymers: from properties to biomedical applications. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, pp.1–14. doi:<https://doi.org/10.1080/00914037.2021.1944140>.
- [14] Martin O., Avérous L., Poly(lactic acid): Plasticization and properties of biodegradable multiphase systems , *Polymer*, 42 (14), 2001, 6237 – 6247.
- [15] Ivanković M., Interna skripta iz kolegija „Fizikalna kemija polimera“, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb.
- [16] Farah, S., Anderson, D.G. and Langer, R. (2016). Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. *Advanced Drug Delivery Reviews*, [online] 107, pp.367–392. doi:<https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>.
- [17] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, a. Abe, D. R. Bloch, *Polymer Handbook* Fourth edition (1998) (VII/683 – 694).
- [18] Burgos, N., Tolaguera, D., Fiori, S. and Jiménez, A. (2013). Synthesis and Characterization of Lactic Acid Oligomers: Evaluation of Performance as Poly(Lactic Acid) Plasticizers. *Journal of Polymers and the Environment*, 22(2), pp.227–235. doi:<https://doi.org/10.1007/s10924-013-0628-5>.
- [19] Agrawal, A., Saran, A.D., Rath, S.S. and Khanna, A. (2004). Constrained nonlinear optimization for solubility parameters of poly(lactic acid) and poly(glycolic acid)—validation and comparison. *Polymer*, 45(25), pp.8603–8612. doi:<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.10.022>.
- [20] Dorgan, J.R., Janzen, J., Knauss, D.M., Hait, S.B., Limoges, B.R., Hutchinson, M.H. (2005). Fundamental solution and single-chain properties of polylactides. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* 43 (21), pp. 3100-3111. doi:<https://doi.org/10.1002/polb.20577>

[21] Culbreath C. J., Gaerke B., Taylor M. S., McCullen S. D., Mefford O. T.(2020) Effect of infill on resulting mechanical properties of additive manufactured bioresorbable polymers for medical devices. *Materialia*. 12. p. 100732.

7. Životopis

Ime mi je Mario Cvetković. [REDACTED] Pohađao sam Osnovnu školu Eugena Kvaternika u Velikoj Gorici od 2004. do 2012. godine. Nakon toga sam upisao Prirodoslovnu školu Vladimira Preloga u Zagrebu i stekao sam zanimanje kemijski tehničar 2016. godine. Upisao sam Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu odmah nakon srednje škole gdje mi je prvi studij bio Kemijsko inženjerstvo, no 2018. godine promijenio sam studij i od tada sam na studiju Kemija i inženjerstvo materijala. Preddiplomski studij završio sam 23.9.2022. godine. U svim ovim godinama studiranja imao sam razne studentske poslove, no istaknuo bih rad u Pliva Hrvatska d.o.o. u Savskom Marofu, u odjelu Sinteza malih volumena kao administrativni pomoćnik.