

Ispitivanje topljivosti poli(mliječne kiseline) u organskim otapalima

Markulak, Mia

Undergraduate thesis / Završni 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:149:143821>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-23**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Mia Markulak

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2024.

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

Kandidatkinja Mia Markulak

Predala je izrađen završni rad dana: 9. rujna 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

dr. sc. Iva Bazina, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred
povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 12. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Mia Markulak

**ISPITIVANJE TOPLJIVOSTI POLI(MLIJEČNE KISELINE) U
ORGANSKIM OTAPALIMA**

ZAVRŠNI RAD

Voditeljica rada: prof. dr. sc. Marica Ivanković

Članovi povjerenstva: prof.dr.sc. Marica Ivanković

dr.sc. Leonard Bauer

izv.prof.dr.sc. Anamarija Rogina

Zagreb, rujan 2024.

Istraživanja ovoga rada provedena su u okviru projekta „Biorazgradive 3D tiskane strukture za augmentaciju kostiju“ (Projekt BIDEAS, KK.01.1.1.07.0014 , voditelj projekta: prof. dr. sc. Hrvoje Ivanković) koji se provodio na Sveučilištu u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije i poduzeću 3D grupe, Sveta Nedelja. Projekt je financiran iz Europskog strukturnog i investicijskog fonda u sklopu Poziva “Jačanje kapaciteta za istraživanje, razvoj i inovacije”.

Iskrene zahvale mentorici prof. dr. sc. Marici Ivanković na pruženoj prilici za izradu ovog završnog rada pod njezinim mentorstvom, te na ukazanom povjerenju i svim savjetima tijekom izrade rada.

Velike zahvale i dr. sc. Leonardu Baueru na vremenu provedenom u laboratoriju, strpljenju i savjetima.

Zahvale mojim roditeljima i sestri, te prijateljima i dečku na potpori, ohrabrenjima, savjetima i utjehama.

SAŽETAK

ISPITIVANJE TOPLJIVOSTI POLI(MLIJEČNE KISELINE) U ORGANSKIM OTAPALIMA

Poli(mliječna kiselina) je često korišten polimer u brojnim industrijama zbog svoje biorazgradljivosti i dobrih svojstava. Iz navedenog razloga važno je pozornost usmjeriti na istraživanja sustava polimer-otapalo u svrhu poboljšavanja svojstava polimera te predviđanja njihove topljivosti.

U ovom radu ispitivana je topljivost poli(mliječne kiseline) medicinske i tehničke čistoće u 12 različitih otapala: metanol, etanol, aceton, etil-metil-keton, etil acetat, kloroform, tetraklormetan, cikloheksanon, toluen, tetrahidrofuran, 1,4-dioksan i demineralizirana voda. Topljivost je ispitivana na sobnoj temperaturi s i bez miješanja, te na 40, 50 i 60 °C s miješanjem.

Određen je Hansenov parametar topljivosti za poli(mliječnu kiselinu) medicinske čistoće, te je grafički prikazan tzv. volumen topljivosti.

Ključne riječi: poli(mliječna kiselina), otapalo, topljivost, parametar topljivosti

ABSTRACT

SOLUBILITY TESTING OF POLY(LACTIC ACID) IN ORGANIC SOLVENTS

Poly(lactic acid) is a commonly used polymer in various industries due to its biodegradability and favorable properties. For this reason, it is important to focus on researching polymer-solvent systems to enhance polymer properties and predict their solubility.

In this work, the solubility of poly(lactic acid) of medical and technical grade was tested in 12 different solvents: methanol, ethanol, acetone, ethyl methyl ketone, ethyl acetate, chloroform, tetrachloromethane, cyclohexanone, toluene, tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, and demineralized water. The solubility was tested at room temperature with and without stirring, as well as at 40, 50, and 60°C with stirring.

The Hansen solubility parameter for medical-grade poly(lactic acid) was determined, and the “solubility volume” was graphically represented.

Keywords: poly(lactic acid), solvent, solubility, solubility parameter

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. POLIMERI	2
2.1.1. Prirodni polimeri.....	2
2.1.2. Sintetski polimeri	2
2.2. POLI(MLIJEČNA) KISELINA	3
2.2.1. Struktura PLA.....	3
2.2.2. Sinteza PLA	4
2.2.3. Svojstva PLA	5
2.2.4. Prednosti PLA u odnosu na druge polimere	7
2.3. TOPLJIVOST	9
2.3.1. Otopina.....	9
2.3.2. Topljivost	9
2.3.3. Čimbenici koji utječu na topljivost.....	10
2.3.4. Parametar topljivosti	11
2.3.5. Topljivost poli(mliječne) kiseline	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO	14
3.1. Materijali i instrumenti	14
3.1.1. Poli(mliječna) kiselina.....	14
3.1.2. Odabrana otapala	15
3.1.3. Instrumenti i posuđe	15
3.2. Opis rada	16
3.2.1. Priprema uzoraka	16
3.2.2. Izvođenje eksperimenta	16
3.2.3. Opažanja tijekom eksperimenta.....	17
4. REZULTATI I RASPRAVA	20

4.1. Hansenov trokomponentni parametar topljivosti otapala i neotapala.....	20
4.2. Koordinate središta kugle topljivosti i polumjer	23
5. ZAKLJUČAK.....	30
6. LITERATURA	31

1. UVOD

Izbor odgovarajućih otapala često predstavlja jedan od glavnih tehničkih problema u brojnim industrijama. Termodinamičko ponašanje sustava tvari-otapala stoga je predmet brojnih eksperimentalnih i teorijskih istraživanja upravo kako bi se riješio navedeni problem te kako bi se mogla predvidjeti svojstva topljivosti neke tvari. [1]

Poli(mliječna kiselina) ima svoju sve veću primjenu u proizvodnji medicinskih implantata i uređaja, koristi se pri pakiranju hrane i pića, te kao 3D filament. Zbog njene velike uporabe, vrlo je korisno znati svojstva poli(mliječne kiseline), kao i njezinu topljivost, odnosno mješljivost. Stoga, ovaj rad se bavi ispitivanjem topljivosti poli(mliječne kiseline) u organskim otapalima.

Koncept parametra topljivosti koristan je pri rješavanju niza problema u praksi, stoga je i Hansenov parametar topljivosti određen za poli(mliječnu kiselinu) u ovom radu.

2. OPĆI DIO

2.1. POLIMERI

Polimeri su prirodne ili sintetičke tvari građene od vrlo velikih molekula, makromolekula, koje su nastale povezivanjem (polimerizacijom) jednostavnijih kemijskih spojeva koji se zovu monomeri. Homopolimeri su oni kod kojih su sve monomerne jedinice jednake. Polimeri nisu ograničeni na monomere istog kemijskog sastava, strukture i molekulske mase, već mogu biti sastavljeni i od dvije ili više različitih vrsta monomera, te se takvi polimeri nazivaju kopolimeri. Prema podrijetlu polimeri se dijele na prirodne i sintetske. [2]

2.1.1. Prirodni polimeri

Prirodni polimeri dijele se na organske i anorganske polimere.

Organski polimeri imaju veliku ulogu u živim bićima i sudjeluju u ključnim životnim procesima. Čvrsti dijelovi svih biljaka sastoje se od polimera, što uključuje celulozu, lignin i razne smole. Ostali važni organski prirodni polimeri uključuju proteine – polimere aminokiselina, te nukleinske kiseline koji su polimeri nukleotida.

Primjer anorganskih polimera su polisilani.

2.1.2. Sintetski polimeri

Sintetski polimeri mogu se dobiti u različitim tipovima reakcija polimerizacije i oni su osnova za proizvodnju polimernih materijala. Jednostavni ugljikovodici poput etena i propena mogu se transformirati u polimere dodavanjem jednog monomera za drugim u rastući lanac. Neki važni sintetski polimeri uključuju polietilen, polipropilen, polistiren, poli(vinil-klorid) itd. [3]

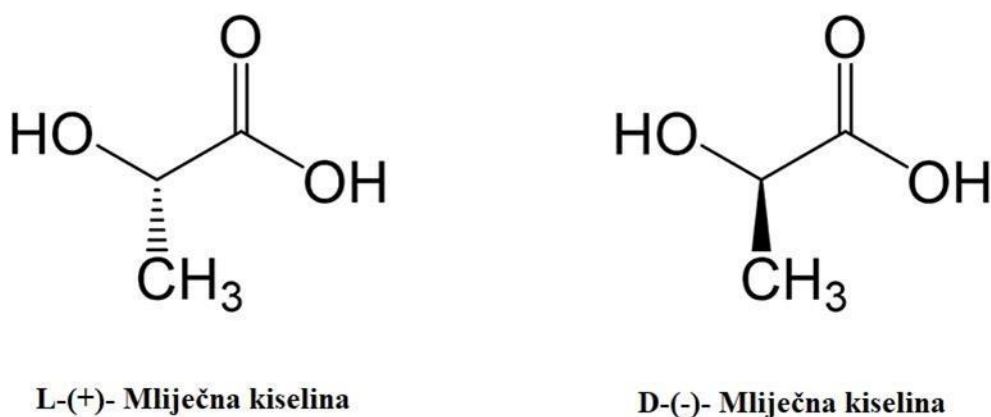
2.2. POLI(MLIJEČNA KISELINA)

Poli(mliječna kiselina) (PLA¹) je biorazgradljivi i obnovljivi alifatski poliester. Poli(mliječna kiselina) je kao plastomerni polimer visoke čvrstoće dokazano sposoban zamijeniti konvencionalne petrokemijske polimere u industrijskoj primjeni, te biti vodeći biomaterijal za primjenu u medicini.

Poli(mliječna kiselina) smatra se jednim od najperspektivnijih biopolimera zbog činjenice da se njeni monomeri mogu proizvesti iz netoksičnih obnovljivih sirovina, te zbog toga što je prirodna organska kiselina. [4]

2.2.1. Struktura PLA

Struktura poli(mliječne kiseline) je dugi linearni lanac koji je sastavljen od ponavljajuće monomerne jedinice: mliječne kiseline. Mliječna kiselina ima dva enantiomerna oblika: L- i D- optički izomer, koji su prikazani na slici 2.1. U većini fermentacijskih procesa proizvodi se L- izomer, pa je prema tome i mliječna kiselina većinom tipa L. Mliječna kiselina tipa L- može pod određenim reakcijskim uvjetima racemizirati i pretvoriti se u drugi izomer, D-mliječnu kiselinu. Poli(mliječna kiselina) isključivo sastavljena od L- ili D- mliječne kiseline naziva se PLLA² odnosno PDLA³, a ako postoji prisutnost jednake količine L- i D- tipa mliječne kiseline naziva se PDLLA⁴. Komercijalna poli(mliječna kiselina) zapravo je kopolimer PLLA i PDLLA.



Slika 2.1. Struktura stereoizomera mliječne kiseline [5]

Stereokemijska struktura poli(mliječne kiseline), odnosno raspored L i D mliječne kiseline određuju gotovo sva njena svojstva. Mogućnost kontrole stereokemijske strukture omogućuje

¹ engl. *poly(lactic acid)*, PLA

² engl. *poly-L-lactic acid*, PLLA

³ engl. *poly-D-lactic acid*, PDLA

⁴ engl. *poly-DL-lactic acid*, PDLLA

preciznu kontrolu brzine i stupnja kristalnosti, mehaničkih svojstava i temperature obrade materijala. [6]

2.2.2. Sinteza PLA

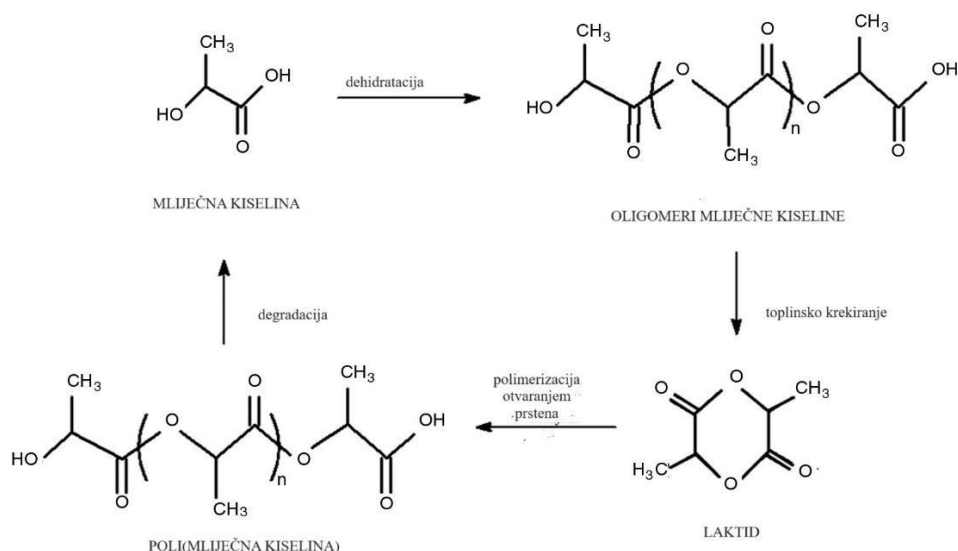
Poli(mliječnu) kiselinu sintetizirao je američki kemičar Wallace Carothers 1932. godine. Carothers je uspio proizvesti PLA niske molekulske mase zagrijavanjem mliječne kiseline pod vakuumom uz uklanjanje kondenzirane vode. U tadašnje vrijeme problem je bio povećati molekulska masu produkta, ali je polimerizacijom otvaranjem prstena laktida konačno sintetizirana PLA visoke molekulske mase.

Postoje različiti načini za sintezu PLA, ali nijedan od njih nije jednostavan i lako izvediv s obzirom da sinteza PLA zahtjeva strogu kontrolu uvjeta (temperature, tlaka, pH vrijednosti) te uporabu katalizatora i dulje vrijeme polimerizacije.

PLA se može sintetizirati različitim procesima polimerizacije iz mliječne kiseline uključujući kondenzacijsku polimerizaciju, polimerizaciju otvaranjem prstena te izravne metode poput azeotropne dehidratacije i enzimske polimerizacije. Najčešće korištene proizvodne tehnike su izravna polimerizacija i polimerizacija otvaranjem prstena. [4]

Kondenzacijska polimerizacija uključuje polimerizaciju u otopini i talini, te predstavlja najjeftiniji način dobivanja. Međutim, dosta je teško dobiti poli(mliječnu) kiselinu visoke molekulske mase bez otapala koristeći ove metode. Izravna kondenzacija zahtjeva dulje vrijeme reakcije i korištenje otapala, a rezultira dobivanjem polimernog materijala niske do srednje molekulske mase. [7]

Polimerizacija otvaranjem prstena, shematski prikazana na slici 2.2., analogna je lančanoj polimerizaciji pri čemu krajevi osnovnog lanca služe kao inicijatori na koje djeluju cikličke monomerne jedinice, što dovodi do otvaranja prstenastog sustava kako bi došlo do stvaranja duljeg polimernog lanca. [8]



Slika 2.2. Primjer sinteze poli(mliječne kiseline) [9]

2.2.3. Svojstva PLA

Svojstva poli(mliječne kiseline) ovise o njezinim izomerima, temperaturi obrade, vremenu toplinskog tretmana i molekulskoj masi. Stereokemija ima izravan utjecaj na kristalnost poli(mliječne kiseline), pa tako i na ostala svojstva polimera s obzirom da kristalnost utječe na tvrdoću, vlačnu čvrstoću, krutost, i točku taljenja polimera. Prilikom odabira polimera za određenu primjenu, njegova kristalnost predstavlja jedno od najvažnijih svojstava.

Kristali poli(mliječne) kiseline mogu rasti u 3 strukturna oblika nazvana α , β i γ oblici. Ti oblici karakterizirani su različitim konformacijama heliksa i simetrijama kristalnih rešetki koje se razvijaju pri različitim toplinskim i/ili mehaničkim tretmanima. Kristali α oblika rastu tijekom kristalizacije hlađenjem ili taljenjem, a β oblik dobiva se mehaničkim istezanjem stabilnijeg α oblika.

Poli(mliječna kiselina) s više od 90% PLLA ima tendenciju biti kristalasta, a manje optički čista poli(mliječna kiselina) je amorfna. Temperatura taljenja (T_m) i temperatura staklastog prijelaza (T_g) opadaju sa smanjenjem količine PLLA. [4]

2.2.3.1. Fizikalna svojstva PLA

Fizikalne karakteristike poli(mliječne kiseline) imaju značajnu ulogu u njejoj primjeni u industriji. PLA je sjajan, proziran polimer, stabilan na niskim temperaturama, ima umjerenu propusnost za kisik i vodu te visoku otpornost na mast i ulje. Zbog ovih svojstava, PLA se koristi za proizvodnju filmova, boca, čaša i pladnjeva.

Fizikalna svojstva PLA ovise o kemijskoj strukturi PLA i molekulskoj masi. Povećanjem molekulske mase kristalnost PLA se smanjuje zbog formiranja dugog polimernog lanca, a vlačna čvrstoća i smična viskoznost se povećavaju.

Udio D-mliječne kiseline u PLA je važan parametar koji omogućuje promjenu svojstava PLA. Povećanje udjela D-mliječne kiseline u PLA smanjuje stupanj kristalnosti, što posljedično snižava temperaturu taljenja. [10]

2.2.3.2. Reološka svojstva PLA

Reološka svojstva PLA istraživana su korištenjem raznih metoda reološke karakterizacije pomoću kapilarnih ili rotacijskih reometara. Slično kao i ostali plastomerni polimeri i PLA pokazuje ponašanje Newtonovog fluida pri niskim smičnim brzinama manjim od 10 s^{-1} , a ponašanje ne-Newtonovog fluida pri većim brzinama od 10 s^{-1} .

Kemijska struktura PLA također utječe i na reološka svojstva. Istraživanja su pokazala da je viskoznost razgranate PLA veća od linerane PLA u Newtonovom području, a manja u ne-Newtonovom području. [11]

2.2.3.3. Mehanička svojstva PLA

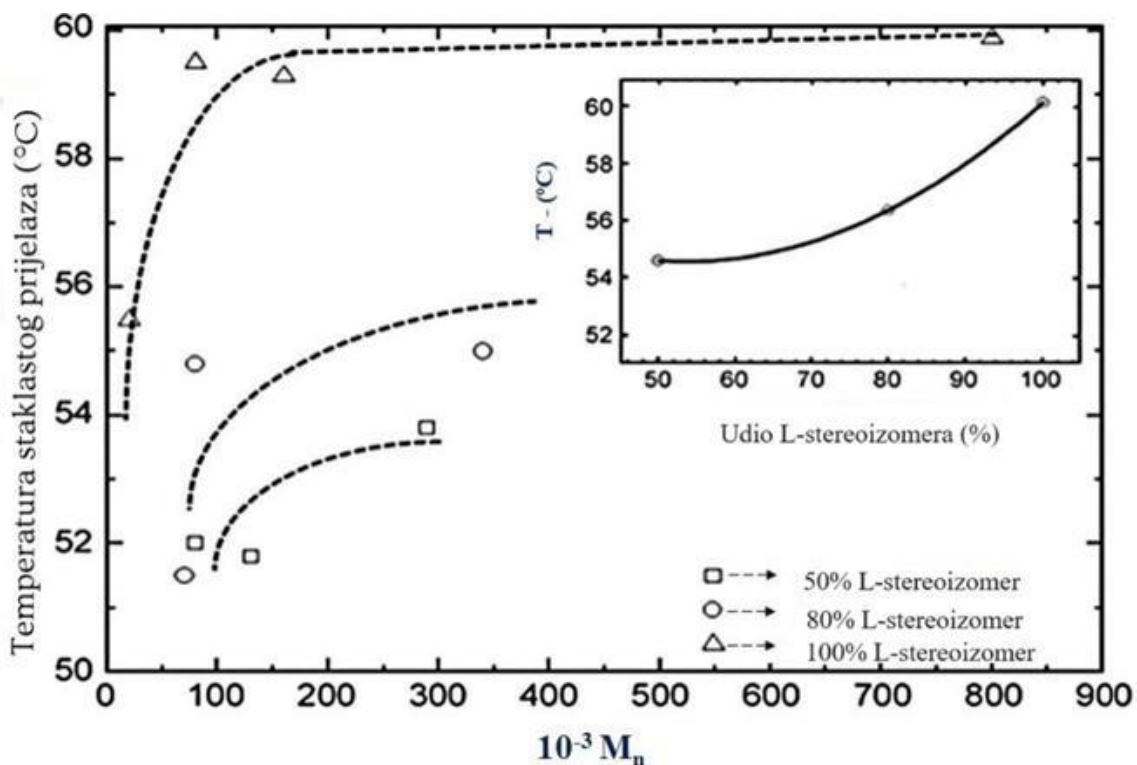
Mehanička svojstva opisuju ponašanje materijala pod utjecajem različitih vrsta opterećenja kao što su vlačna, udarna, smična i tlačna. PLA pokazuje dobra mehanička svojstva, posebno vlačni Youngov modul, vlačnu čvrstoću i čvrstoću na savijanje u usporedbi s tradicionalnim polimerima poput polipropilena (PP), polistirena (PS), i polietilena (PE). Međutim, rastezanje pri kidanju i udarna čvrstoća PLA niže su nego kod PP, PE i poli(etilen-tereftalata) (PET) i poliamida (PA). Slaba žilavost PLA ograničila je njezinu uporabu kod procesa koji zahtijevaju plastičnu deformaciju pri višim razinama naprezanja. [11]

2.2.3.4. Toplinska svojstva PLA

Poli(mliječna kiselina) je kristalasti ili amorfni polimer s temperaturom staklastog prijelaza od približno $55 \text{ }^\circ\text{C}$ i temperaturom taljenja $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Molekulska masa i struktura PLA utječu na njezina toplinska svojstva.

Slika 2.3. prikazuje vrijednosti temperature staklastog prijelaza (T_g) nekoliko PLA polimera s različitim molekulskim masama i sastavima. Na grafu se vidi da se T_g brzo povećava s povećanjem molekulske mase, a zatim dostiže konstantnu vrijednost. Utjecaj udjela L-

stereoizomera na T_g polimera pokazuje da se s povećanjem udjela L-stereoizomera u polimeru temperatura staklastog prijelaza na beskonačnoj molekulskoj masi povećava.



Slika 2.3. Temperature staklastog prijelaza PLA polimera s različitim udjelom L-stereoizomera u ovisnosti o prosječnoj molekulskoj masi [12]

Kristalnost PLA obično se određuje diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom, mjerenjem topline taljenja i topline kristalizacije. [11]

2.2.3.5. Barijerna svojstva PLA

S obzirom na to da se PLA koristi u procesima pakiranja proizvoda, postoji kontinuirana potreba za razumijevanjem njezinih barijernih svojstava. Koeficijenti propusnosti PLA za O_2 , N_2 , CO_2 , i $H_2O(g)$ niži su nego za polistiren, a viši nego za poli(etilen-tereftalat). Općenito, smanjenje kristalnosti negativno utječe na mehanička i barijerna svojstva. [11]

2.2.4. Prednosti PLA u odnosu na druge polimere

Prednosti proizvodnje PLA u odnosu na druge biopolimere:

- Ekološka prihvatljivost – glavna jedinica PLA, mliječna kiselina dobiva se iz obnovljivih izvora (kukuruz, pšenica, riža). PLA je biorazgradljivi, reciklirajući i kompostabilni materijal.
- Biokompatibilnost – vrlo važno svojstvo PLA u biomedicinskoj primjeni, ne uzrokuje toksične ili kancerogene učinke u lokalnim tkivima, te njezini produkti razgradnje ne ometaju zacjeljivanje tkiva i nisu toksični.
- Preradljivost – PLA ima bolju toplinsku preradljivost u usporedbi s nekim drugim biopolimerima.
- Ušteda energije – za proizvodnju PLA potrebno je 25-55% manje energije nego za proizvodnju polimera na bazi nafte. [4]

2.2.5. Razlika između PLA medicinske i tehničke čistoće

Razlike između polimera medicinske i tehničke čistoće mogu značajno utjecati na svojstva polimera i njihovo ponašanje pri razgradnji.

Tehnički PLA je karakteriziran kao kristalasti polimer s duljom razgradnjom pod fiziološkim uvjetima te sadrži različite nečistoće i aditive za lakše oblikovanje. S druge strane u kliničkoj praksi potrebni su materijali medicinske čistoće, odnosno oni sa strogo definiranim sastavom i visokom čistoćom.

Razlika u sastavu između PLA medicinske i tehničke čistoće dovodi do različitog ponašanja materijala *in vitro* i *in vivo*, u smislu biorazgradnje i bioresorpcije. [13]

2.3. TOPLJIVOST

2.3.1. Otopina

Otopina se definira kao smjesa dvaju ili više komponenti koje čine homogenu molekularnu disperziju. Otopina sastavljena samo od dvije tvari naziva se binarna otopina, čije su komponente otapalo i otopljena tvar. Otopina se može sastojati od čvrste tvari, kapljevine ili plina otopljenih u čvrstoj tvari, kapljevine ili plinu, ali kod većine binarnih otopina otopljena tvar je čvrsta tvar, a otapalo je kapljevine. Otopljena tvar je obično manje zastupljena komponenta otopine, dok je otapalo komponenta otopine koja je više zastupljena. Ako se miješaju dvije kapljevine i jedna od njih je voda, voda se obično smatra otapalom takve otopine. [14]

2.3.2. Topljivost

Topljivost neke tvari pri određenoj temperaturi definira se kao koncentracija otopljene tvari kada je ona u ravnoteži s neotopljenom tvari. Intrinzična topljivost definira se kao maksimalna koncentracija do koje možemo pripremiti otopinu sa specifičnom otopljenom tvari i otapalom pri određenoj temperaturi. Topljivost ovisi o brojnim čimbenicima uključujući kemijska svojstva otopljene tvari i otapala, temperaturu, tlak i pH vrijednost.

Otapanje čvrste otopljene tvari u tekućem otapalu započinje kontaktom dviju faza, tekuće faze otapala i čvrste faze otopljene tvari. Proces otapanja uključuje dva molekularna događaja: prijenos molekula otopljene tvari iz čvrste faze u tekuću fazu te prijenos otopljenih molekula otopljene tvari iz tekuće natrag u čvrstu fazu. U zasićenoj otopini koja sadrži neotopljenu čvrstu tvar, brzina kojom molekule ili ioni napuštaju površinu čvrste otopljene tvari jednaka je brzini kojom se otopljene molekule vraćaju u čvrstu fazu i sustav je u ravnoteži. Nezasićena otopina sadrži otopljenu tvar u koncentraciji nižoj od one u zasićenoj otopini, a prezasićena otopina sadrži višu koncentraciju otopljene tvari od one pri ravnoteži otapanja pod istim uvjetima. [14]

Proces otapanja polimera započinje prodiranjem molekula otapala u masu polimera. Ovaj proces obično zahtjeva više energije te je sporiji kod kristalastih polimera, a kod amorfnih polimera je nešto brži. Polimer u blizini međupovršine bubri zbog prodiranja molekula otapala, dok se pojedinačne dugolančane molekule mogu osloboditi iz blizine međupovršine te difundirati u fazu otapala. Ako se granica topljivosti ne premaši, sustav na kraju procesa postaje homogen. [15]

2.3.3. Čimbenici koji utječu na topljivost

Otapanje je proces koji uključuje brojne interakcije poput interakcija otopljenog tvari-otopljenog tvari, otopljenog tvari-otapalo, otapalo-otapalo, stoga je često teško predvidjeti topljivost otopljenih tvari, posebno onih sa složenim kemijskim strukturama. Općenito čimbenici koji utječu na topljivost možemo podijeliti u dvije kategorije: kemijska svojstva otopljene tvari i otapala te uvjeti otopine kao što su temperatura i pH vrijednost. [14]

2.3.3.1. Kemijska svojstva

Kemijska svojstva molekula otopljene tvari i otapala glavni su čimbenici koji utječu na topljivost. Najvažnije pravilo je da se otopljene tvari bolje otapaju u otapalima slične polarnosti, što se često naziva pravilom „slično otapa slično“. Ako se pomiješaju dvije tvari vrlo različitih polarnosti otopina se ne može formirati jer energija dobivena iz interakcija otopljene tvari i otapala neće biti dovoljna da nadvlada jake dipol-dipol ili ionske interakcije polarnije komponente. Stoga, da bi otopili vrlo polarni spoj, treba koristiti otapalo koje je također vrlo polarno. Suprotno tome, za otapanje spoja koji je nepolaran treba koristiti nepolarno otapalo. Anorganski spojevi su općenito vrlo polarni stoga su topljiviji u vodi nego u manje polarnim organskim otapalima. U usporedbi s anorganskim spojevima većina organskih spojeva je manje polarno, stoga se bolje otapaju u manje polarnim organskim otapalima nego u vodi. [14]

2.3.3.2. Kristalna struktura

Kristalna struktura otopljene tvari također je važan čimbenik koji utječe na topljivost. Kristal se sastoji od atoma, iona ili molekula u pravilnom geometrijskom rasporedu ili rešetki koja se neprestano ponavlja u tri dimenzije. Ovaj ponavljajući uzorak naziva se jedinična kristalna ćelija. Jedan od načina koji se koristi za povećavanje topljivosti je smanjenje veličine čestica čvrstih tvari usitnjavanjem ili drobljenjem njihovih kristala. Ovaj proces djelomično nadoknađuje energiju koja je potrebna za prekid interakcija između molekula otopljene tvari i poboljšava topljivost i brzinu otapanja, ali postoji granica do koje se ukupna topljivost može povećati. Sposobnost tvari da kristalizira u više različitih oblika naziva se polimorfizam, a različiti kristalni oblici nazivaju se polimorfi. Boja, tvrdoća, topljivost, talište i druga svojstva čvrstih tvari ovise o njihovom polimorfnom kristalnom obliku. Budući da se polimorfi razlikuju u temperaturi taljenja (talištu), koja je povezana s topljivošću, mogu se dakle razlikovati i u topljivosti. Prostorni raspored molekule otopljene tvari u kristalu utječe na njen prijelaz iz čvrste faze u otopljenu fazu. Općenito pravilo je da su amorfni čvrsti spojevi s nepravilnim

rasporedom molekula topljiviji od njihovih kristalnih varijanti gdje je raspored molekula pravilan. [14]

2.3.3.3. Temperatura otopine

Uvjeti otopine poput temperature i pH vrijednosti također utječu na topljivost. Da bi se neka tvar otopila potrebno je nadvladati međumolekularne sile između molekula otopljene tvari. Razdvajanje molekula otopljene tvari zahtjeva određenu količinu energije koja se može osigurati u obliku topline povećanjem temperature. Dakle, topljivost čvrste tvari u otopini ovisi o temperaturi, talištu čvrste tvari i molarnoj toplini otapanja. Povećanjem temperature topljivost čvrstih tvari u kapljevitim otapalima obično raste. Poseban slučaj utjecaja temperature na topljivost je otapanje molekula plina u kapljevitim otapalima, s obzirom da se s porastom temperature topljivost plinova u kapljevitini smanjuje. [14]

2.3.3.4. pH vrijednost

Slabe kiseline i slabe baze koje sadrže ionizirajuće skupine, otapaju se u vodenom mediju u ioniziranom i neioniziranom obliku. U vodenoj otopini ionizirane molekule otopljene tvari imaju jače ion-dipolne interakcije s molekulama vode i stoga su topljivije od neioniziranog oblika tvari. Promjenom pH vrijednosti omjer ioniziranog i neioniziranog oblika se mijenja, i to utječe na promjenu topljivosti. [14]

2.3.4. Parametar topljivosti

Koncept parametra topljivosti pokazao se kao koristan pri rješavanju nekih problema koji se javljaju u praksi, kao što je odabir odgovarajućeg otapala za neki proces u industriji. Pri odabiru otapala, osnovni kriterij je sposobnost otapala da otopi polimer. Općenito, smatra se da je neko otapalo za dani polimer dobro ako ima vrijednost parametra topljivosti blisku, ili istu vrijednost parametra topljivosti polimera.

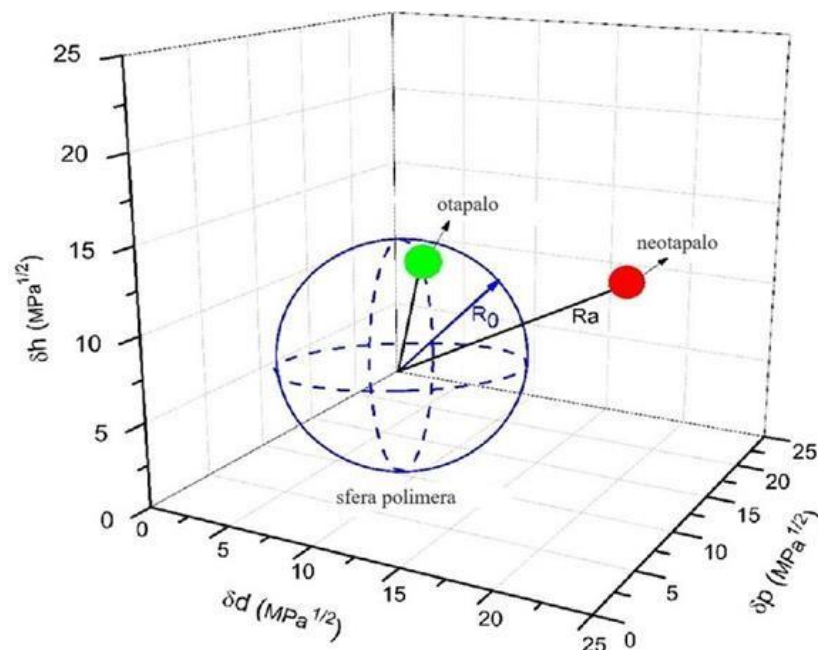
Parametar topljivosti δ , definira se kao drugi korijen iz gustoće kohezijske energije, c :

$$\delta = c^{1/2} .$$

Parametar topljivosti koristan je za otopine u kojima nema polarnih, specifičnih interakcija, u protivnom, pokazalo se da sličnost između parametra topljivosti otapala i otopljene tvari ne osigurava njihovu mješljivost. Iz tog razloga vrlo je bitno poznavati prirodu interakcija između molekula da bi se mogla primijeniti teorija parametra topljivosti, te je ta činjenica dovela do razvoja višekomponentnih parametara topljivosti. [1]

2.3.4.1. Trodimenzijski model

Na temelju podjele kohezijske energije na disperzijski, polarni dio te dio koji odgovara vodikovim vezama predložen je trodimenzijski model za predviđanje topljivosti (prikazan na slici 2.4.). Sukladno tomu, prema Hansenu, parametar topljivosti promatra se kao vektor koji je sastavljen od tri komponente koje predstavljaju: disperzijske sile (δ_d), polarne sile (δ_p) i sile vodikovih veza (δ_h). Koordinate svih otapala u prostoru δ_d prema δ_p prema δ_h trebale bi činiti koherentan volumen i nalaziti se unutar volumena Hansenove sfere za određeni polimer, dok bi sva neotapala (crveno označeno na slici 2.4.) trebala biti izvan volumena.



Slika 2.4. Hansenova sfera topljivosti za određivanje otapala i neotapala [16]

Hansenov koncept ima prednost po tome što sve komponente imaju iste jedinice. Jedinični razmak na δ_d osi potrebno je uzeti dva puta većim od onog na osima δ_p i δ_h te se na taj način dobiva sferično područje interakcija, a otopljena tvar može se karakterizirati koordinatama središta kugle. Hansenov model pokazao se pouzdanim pri odabiru otapala za premaze. [1]

2.3.5. Topljivost poli(mliječne kiseline)

Topljivost polimera na bazi mliječne kiseline uvelike ovisi o molarnoj masi, stupnju kristalnosti, te drugim komonomernim jedinicama prisutnim u polimeru. Dobra otapala za enantiomerno čistu poli(mliječnu kiselinu) su klorirana ili fluorirana organska otapala. [17]

Općenito, poli(mliječna kiselina) topljiva je u dioksanu, acetonitrilu, kloroformu, diklormetanu, 1,1,2 -trikloretanu i dikloroctenoj kiselini. PLA je djelomično topljiva u etilbenzenu, toluenu,

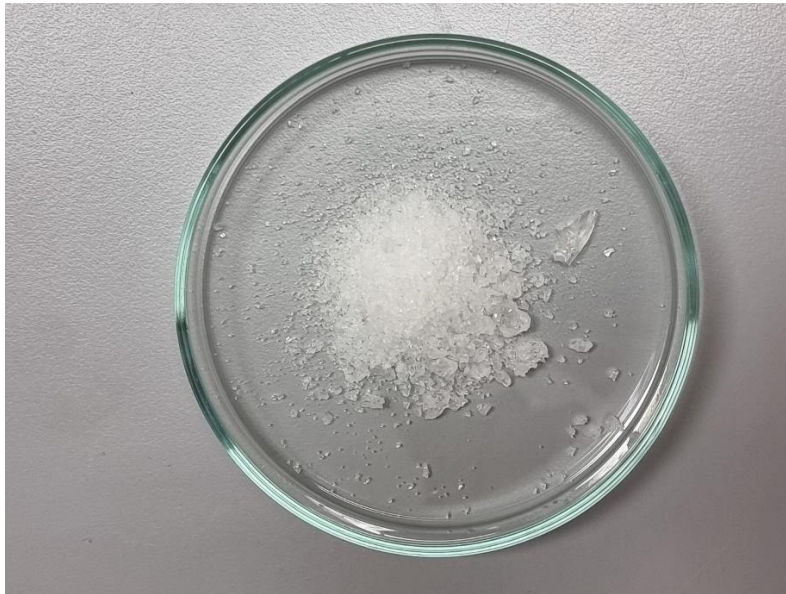
acetonu i tetrahidrofuranu na sobnoj temperaturi, a kada se otapala zagriju do vrenja, PLA postane topljivija u njima. Polimeri na bazi mliječne kiseline nisu topljivi u vodi, alkoholima kao što su metanol, etanol, propilen glikol, te nesupstituiranim ugljikovodicima (npr. heksan, heptan). Kristalni PLLA nije topljiv u acetonu, etil acetatu i tetrahidrofuranu. [18]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i instrumenti

3.1.1. Poli(mliječna kiselina)

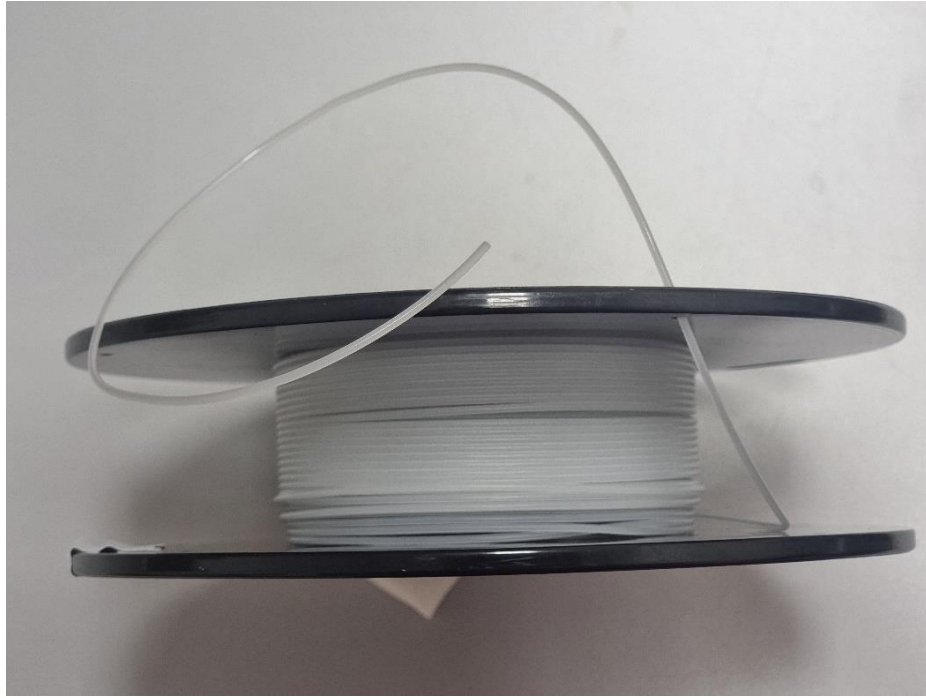
U eksperimentu su korištene PLA medicinske čistoće u obliku praška (CarboSynth FP158009 PLA, Biosynth, Velika Britanija), PLA tehničke čistoće u obliku perli (4043D, Natureworks, Minnesota, SAD), te PLA medicinske čistoće izvučena u obliku filamena za 3D ispis (Lactoprene 100M, Poly-Med. Inc., Južna Karolina, SAD), koje su prikazane na slikama 3.1., 3.2. i 3.3.



Slika 3.1. PLA medicinske čistoće u obliku praška



Slika 3.2. PLA tehničke čistoće u obliku perli



Slika 3.3. PLA medicinske čistoće u obliku filameta za 3D ispis

3.1.2. Odabrana otapala

U radu je korišteno 12 otapala:

- Metanol (p.a., >99,5 %, Gram-Mol d.o.o., Zagreb, Hrvatska)
- etanol (p.a., 96 %, LabExpert, KEFO, Ljubljana, Slovenija)
- aceton (ISO reagent, Lach-Ner, Neratovice, Češka)
- etil-metil-keton (p.a., > 99 %, Kemika, Zagreb, Hrvatska)
- etil acetat (HPLC grade, > 99,9 %, Fisher Scientific, Leics, Velika Britanija)
- kloroform (p.a. – stabilizirano sa amilenom, > 99,95 %, Lach-Ner, Neratovice, Češka)
- tetraklormetan (p.a., > 99,8 %, Kemika, Zagreb, Hrvatska)
- cikloheksanon (p.a., > 99 %, Kemika, Zagreb, Hrvatska)
- toluen (p.a., > 99,5 %, Carlo Erba Reagenti, Milan, Italija)
- tetrahidrofur (p.a., > 99,94 %, Lach-Ner, Neratovice, Češka)
- 1,4-dioksan (p.a., > 99,8 %, Carlo Erba Reagenti, Milan, Italija)
- demineralizirana voda

3.1.3. Instrumenti i posude

Pri izvođenju eksperimenta korišteno je standardno laboratorijsko posuđe: čaše, bočice, pipeta, propipeta, stakleni štapić, magneti, boca štrcaljka s demineraliziranom vodom za ispiranje.

Od instrumenata korištena je analitička vaga za vaganje uzoraka, magnetska miješalica, te magnetska miješalica s grijačem (slika 3.1.).



Slika 3.4. Prikaz uzoraka na magnetskoj miješalici s grijačem

3.2. Opis rada

3.2.1. Priprema uzoraka

Uzorci PLA medicinske te tehničke čistoće najprije su izvagani na analitičkoj vagi kako bi sve tri vrste PLA bile otprilike jednake mase koja je iznosila oko 90 grama. Pripremljeno je po 12 uzoraka svake od 3 vrste PLA, te su uzorci stavljeni u pojedinačne bočice što ukupno čini 36 uzoraka u 36 bočica.

3.2.2. Izvođenje eksperimenta

Pripremljene bočice te potrebna otapala odnesena su u digestor, gdje je izvođen eksperiment. U svaku od bočica dodano je po 5 ml 12 različitih otapala za svaku vrstu PLA, nakon čega je uslijedilo opažanje i bilježenje rezultata.

Bočice u kojima je opaženo djelomično otapanje uzorka, ili one s otapalom koje bi trebalo dobro otopiti polimer stavljene su najprije na magnetsku miješalicu bez grijača na otprilike 20 minuta kako bi se poboljšalo otapanje uzorka.

Kako bi se dodatno poboljšalo otapanje određene bočice s potencijalnim otapalima stavljene su u vodenu kupelj na magnetsku miješalicu s grijačem, te su bile zagrijavanje po 20 minuta najprije na 40 °C, zatim na 50 °C, te konačno na 60 °C.

3.2.3. Opažanja tijekom eksperimenta

U tablici 3.1. prikazana su opažanja nakon dodavanja otapala u uzorke, bez miješanja i grijanja.

Tablica 3.1. Opažanja nakon dodavanja 5 ml otapala, bez miješanja i grijanja

OTAPALO	PLA prašak (med. čistoća)	PLA perle (tehn. čistoća)	PLA filament (med. čistoća)
metanol	sljepljivanje za dno	nema promjene	nema promjene
etanol	zamućenje otopine	nema promjene	nema promjene
aceton	sljepljivanje za dno bočice, potpuno otapanje	nema promjene	nema promjene
etil-metil-keton	sljepljivanje za dno, potpuno otapanje	nema promjene	nema promjene
etil acetat	sljepljivanje za dno, potpuno otapanje	nema promjene	nema promjene
kloroform	sljepljivanje za dno, potpuno otapanje	zamućenje u bočici, sljepljivanje za dno, gube na volumenu	nema promjene
tetraklormetan	nema promjene	nema promjene	nema promjene
cikloheksanon	sljepljivanje za dno	nema promjene	nema promjene
toluen	sljepljivanje za dno	nema promjene	nema promjene
tetrahidrofuran	sljepljivanje za dno, potpuno otapanje	nema promjene	nema promjene
1,4-dioksan	sljepljivanje za dno	sljepljivanje za dno	sljepljivanje za dno
demineralizirana voda	nema promjene	nema promjene	nema promjene

U tablici 3.2. s oznakom „ / “ naznačena su otapala, odnosno uzorci koji nisu stavljeni na magnetsku miješalicu s obzirom da ta otapala ne smatramo djelomičnim, odnosno dobrim

otapalima za dani polimer, a s oznakom „+“ naznačena su otapala u kojima se polimer otopio i prije korištenja miješanja pa ponavljanje nije bilo potrebno.

Tablica 3.2. Opažanja nakon miješanja uzoraka na magnetskoj miješalici nakon dvadesetak minuta, bez grijanja

OTAPALO	PLA prašak (med. čistoća)	PLA perle (tehn. čistoća)	PLA filament (med. čistoća)
metanol	nema otapanja	/	/
etanol	nema otapanja	/	/
acetone	+	nema otapanja	/
etil-metil-ke-ton	+	/	/
etil acetat	+	nema otapanja	/
kloroform	+	potpuno otapanje	potpuno otapanje
tetraklormetan	nema otapanja	/	/
cikloheksanon	potpuno otapanje	/	/
toluen	potpuno otapanje	nema otapanja	/
tetrahidrofuran	+	nema otapanja	/
1,4-dioksan	potpuno otapanje	sljepljivanje za dno, nema smanjenja volumena, nema otapanja	/
demineralizirana voda	nema otapanja	/	/

U tablici 3.3. prikazana su opažanja nakon miješanja uzoraka, uz grijanje.

Tablica 3.3. Opažanja nakon miješanja na magnetskoj miješalici uz grijanje na 40, 50 i 60 °C.

OTAPALO	PLA perle (tehn. čistoća)	PLA filament (med. čistoća)
aceton 40 °C	nema otapanja	nema otapanja
aceton 50 °C	sljepljivanje za dno	nema otapanja
aceton 60 °C	smanjenje volumena	nema otapanja
toluen 40 °C	nema otapanja	nema otapanja
toluen 50 °C	nema otapanja	nema otapanja
toluen 60 °C	sljepljivanje za dno	nema otapanja
1,4-dioksan 40 °C	sljepljivanje za dno	sljepljivanje za dno
1,4-dioksan 50 °C	sljepljivanje za dno	smanjenje volumena
1,4-dioksan 60 °C	smanjenje volumena	potpuno otapanje
etil acetat 40 °C	nema otapanja	nema otapanja
etil acetat 50 °C	nema otapanja	nema otapanja
etil acetat 60 °C	sljepljene na dno	nema otapanja

4. REZULTATI I RASPRAVA

Tablica 4.1. prikazuje utjecaj različitih uvjeta miješanja na topljivost korištenih polimera u 12 različitih otapala. Prvotno su svi polimeri otapani pri sobnoj temperaturi, bez miješanja. Potom je korišteno miješanje koje bi trebalo ubrzati topljivost polimera, također pri sobnoj temperaturi. Kao što je već spomenuto u poglavlju 2.3., temperatura utječe na topljivost polimera, pa je tako topljivost odabranih sustava promatrana pri različitim temperaturama.

U tablici 4.1. krajnje desni stupci kod PLA materijala u obliku perli i filamenta označavaju sustave kod kojih je uz miješanje primijenjeno grijanje na 40, 50 i 60 °C. U sustavima označenim žutom bojom došlo je do sljepljivanja polimera za dno posude, u sustavima označenim svijetlo zelenom bojom došlo je do bubrenja, a zelenom bojom su označeni sustavi u kojima je došlo do potpunog otapanja polimera.

Tablica 4.1. Sažeti prikaz utjecaja različitih uvjeta na topljivost korištenih polimera u različitim otapalima

OTAPALO	Prašak (med.)		Perle (tehn.)					Filament (med.)				
	—	☼	—	☼	Grijanje, °C			—	☼	Grijanje, °C		
					40	50	60			40	50	60
metanol	Yellow											
etanol												
aceton	Green	Green				Yellow	Light Green					
etil-metil-keton	Green	Green										
etil acetat	Green	Green					Yellow					
kloroform	Green	Green	Light Green	Green					Green			
tetraklormetan												
cikloheksanon	Yellow	Green										
toluen	Yellow	Green					Yellow					
tetrahidrofur	Green	Green										
1,4-dioksan	Yellow	Green	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Light Green	Yellow	Yellow	Light Green	Green	Green
voda												

Tumač simbola korištenih u tablici

—	Sobna temperatura bez miješanja
☼	Sobna temperatura s miješanjem
Yellow	Sljepljivanje polimera za dno posude
Light Green	Bubrenje polimera, manja jasnoća ruba
Green	Potpuno otopljeni polimer

Za poli(mliječnu) kiselinu u obliku praška najbolja otapala su: aceton, etil-metil-keton, etil acetat, kloroform te tetrahidrofur, s obzirom da su ta otapala odmah otopila polimer, na sobnoj temperaturi i bez miješanja.

Otapala koja su u sustavu PLA prašak izazvala sljepljivanje polimera za dno posude, ili potaknula bubrenje polimera, u potpunosti su otopila prašak nakon miješanja (osim u metanolu), čime je potvrđeno da miješanje poboljšava topljivost tvari.

Od korištenih polimera, PLA u obliku praška pokazala se najtopljivijom. Razlog tomu može biti da je ta vrsta PLA najmanje molekulske mase, te da je vjerojatno amorfna, s obzirom da se od takvih polimera i očekuje bolja topljivost u odnosu na kristalaste polimere.

Na temelju usporedbe sve tri korištene vrste PLA, kao najbolje otapalo može se izdvojiti kloroform, s obzirom da je to otapalo jedino od korištenih otopilo sve tri vrste PLA pri uvjetima sobne temperature.

Kao što je već spomenuto u teorijskom dijelu, topljivost većine tvari povećava se povećanjem temperature, što se kod sustava PLA filament može vidjeti na primjeru otapala 1,4-dioksan. Povećanjem temperature ovaj sustav se pomicao iz početnog stadija sljepljivanja polimera na dno posude, preko bubrenja te do potpunog otapanja na 60 °C.

Kod sustava PLA perli i filameta na primjeru otapala toluena, etil acetata i acetona povećavanje temperature potiče tek početne stadije otapanja, te bi za potpuno otapanje ovih polimera u tim otapalima bilo potrebno korištenje znatno dužeg miješanja pri povišenoj temperaturi.

4.1. Hansenov trokomponentni parametar topljivosti otapala i neotapala

Za svrhu proračuna te grafičkog prikaza rezultata u literaturi [19] su pronađene vrijednosti Hansenovog trokomponentnog parametra topljivosti za otapala i neotapala PLA u obliku praška medicinske čistoće (tablica 4.2.), s obzirom da je ta vrsta polimera otopljena u najviše korištenih otapala.

Tablica 4.2. Komponente Hansenovog trokomponentnog parametra topljivosti otapala i neotapala [19]

OTAPALA	$\delta_d/MPa^{1/2}$	$\delta_p/MPa^{1/2}$	$\delta_h/MPa^{1/2}$
etil-metil-ke-ton	16	9	5,1
etil acetat	15,8	5,3	7,2
kloroform	17,8	3,1	5,7
aceton	15,5	10,4	7
cikloheksanon	17,8	6,3	5,1
toluen	18	1,4	2
tetrahidrofuran	16,8	5,7	8
1,4-dioksan	19	1,8	7,4
NEOTAPALA	$\delta_d/MPa^{1/2}$	$\delta_p/MPa^{1/2}$	$\delta_h/MPa^{1/2}$
metanol	15,1	12,3	22,3
etanol	15,8	8,8	19,4
tetraklormetan	17,8	0	0,6
demineralizirana voda	15,5	16	42,4

4.2. Koordinate središta kugle topljivosti i polumjer

Sferično područje interakcija dobiva se uzimanjem jediničnog razmaka na δ_d osi dva puta većim od onog na osima δ_p i δ_h , te se otopljeni tvar (poli(mliječna) kiselina) može karakterizirati koordinatama središta kugle, odnosno polumjerom interakcija R_{A0} .

Trodimenzijski parametar topljivosti, odnosno koordinate središta kugle topljivosti dobivaju se kao srednje vrijednosti parametra topljivosti svih otapala za istraživani polimer, za svaku dimenziju zasebno.

Izračunate srednje vrijednosti iznose:

$$\delta_{d0} = \frac{(16 + 15,8 + 17,8 + 15,5 + 17,8 + 18 + 16,8 + 19)}{8} MPa^{1/2} = 17,09 MPa^{1/2}$$

$$\delta_{p0} = \frac{(9 + 5,3 + 3,1 + 10,4 + 6,3 + 1,4 + 5,7 + 1,8)}{8} MPa^{1/2} = 5,38 MPa^{1/2}$$

$$\delta_{h0} = \frac{(5,1 + 7,2 + 5,7 + 7 + 5,1 + 2 + 8 + 7,4)}{8} \text{ MPa}^{1/2} = 5,94 \text{ MPa}^{1/2}$$

Izračunate koordinate središta kugle topljivosti iznose:

$$(\delta_{d0}, \delta_{p0}, \delta_{h0}) = (17,09, 5,38, 5,94) \text{ MPa}^{1/2}$$

Udaljenosti pojedine točke (otapala) do središta do središta kugle računa se prema jednadžbi:

$$R_A^2 = 4 * (\delta_{d,s} - \delta_{d,0})^2 + (\delta_{p,s} - \delta_{p,0})^2 + (\delta_{h,s} - \delta_{h,0})^2$$

Izračunate udaljenosti za pojedina otapala iznose:

$$\begin{aligned} R_A(\text{etil} - \text{metil} - \text{keton}) \\ = \sqrt{4 * (16 - 17,09)^2 + (9 - 5,38)^2 + (5,1 - 5,94)^2} = 4,31 \text{ MPa} \end{aligned}$$

$$R_A(\text{etil acetat}) = \sqrt{4 * (15,8 - 17,09)^2 + (5,3 - 5,38)^2 + (7,2 - 5,94)^2} = 2,87 \text{ MPa}$$

$$R_A(\text{kloroform}) = \sqrt{4 * (17,8 - 17,09)^2 + (3,1 - 5,38)^2 + (5,7 - 5,94)^2} = 2,69 \text{ MPa}$$

$$R_A(\text{aceton}) = \sqrt{4 * (15,5 - 17,09)^2 + (10,4 - 5,38)^2 + (7 - 5,94)^2} = 6,04 \text{ MPa}$$

$$\begin{aligned} R_A(\text{cikloheksanon}) \\ = \sqrt{4 * (17,8 - 17,09)^2 + (6,3 - 5,38)^2 + (5,1 - 5,94)^2} = 1,89 \text{ MPa} \end{aligned}$$

$$R_A(\text{toluen}) = \sqrt{4 * (18 - 17,09)^2 + (1,4 - 5,38)^2 + (2 - 5,94)^2} = 5,89 \text{ MPa}$$

$$\begin{aligned} R_A(\text{tetrahidrofuran}) \\ = \sqrt{4 * (16,8 - 17,09)^2 + (5,7 - 5,38)^2 + (8 - 5,94)^2} = 2,16 \text{ MPa} \end{aligned}$$

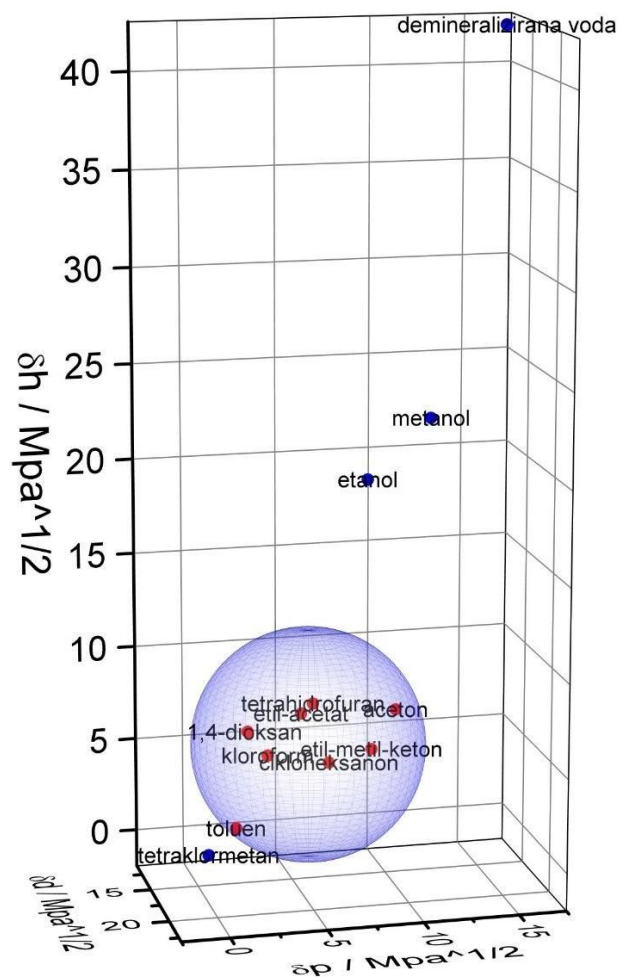
$$R_A(1,4 - \text{dioksan}) = \sqrt{4 * (19 - 17,09)^2 + (1,8 - 5,38)^2 + (7,4 - 5,94)^2} = 5,44 \text{ MPa}$$

Između ovih udaljenosti, najveća se odabire kao polumjer kugle topljivosti (R_{A0}), što je u ovom slučaju udaljenost acetona i polumjer kugle iznosi:

$$R_{A0} = 6,04 \text{ MPa}$$

Uvjet topljivosti je $R_A < R_{A0}$, odnosno otapala bi se trebala nalaziti unutar kugle topljivosti, a neotapala izvan nje. [1]

Na temelju izračunatih vrijednosti napravljen je trodimenzionalni grafički prikaz dobivenih rezultata (slika 4.2.):



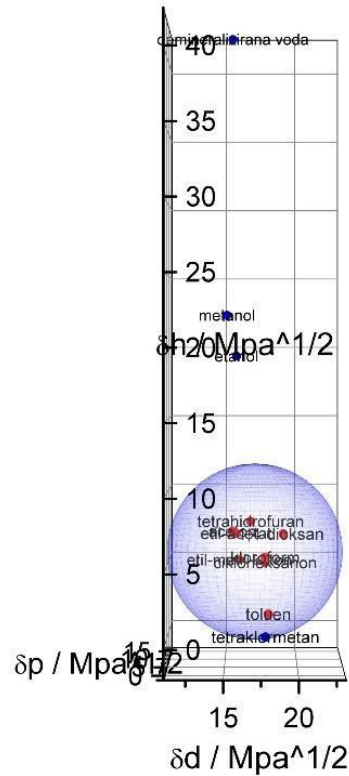
Slika 4.2. Grafički prikaz volumena topljivosti s ucrtanim otapalima i neotapalima

Na grafičkom prikazu vidljivo je da su otapala zadovoljila uvjet topljivosti, te se nalaze unutar kugle topljivosti, a neotapala nisu i nalaze se izvan nje.

Prema grafičkom prikazu etil acetat, kloroform, tetrahidrofuran nalaze se najbliže centru kugle topljivosti, te su i ranije spomenuta među najboljim otapalima za sustav PLA prašak. Otapalo toluen najudaljenije je od centra kugle topljivosti, i ono prema eksperimentu nije uspjelo otopiti teže topljivije PLA (perle i filament), a PLA prašak otopilo je uz miješanje.

Na temelju prikaza kugle topljivosti neotapala su tetraklormetan, metanol, etanol i demineralizirana voda. Komponente parametra topljivosti ovih otapala, koja su se pokazala kao neotapala znatno su različite od komponenata parametra topljivosti za PLA.

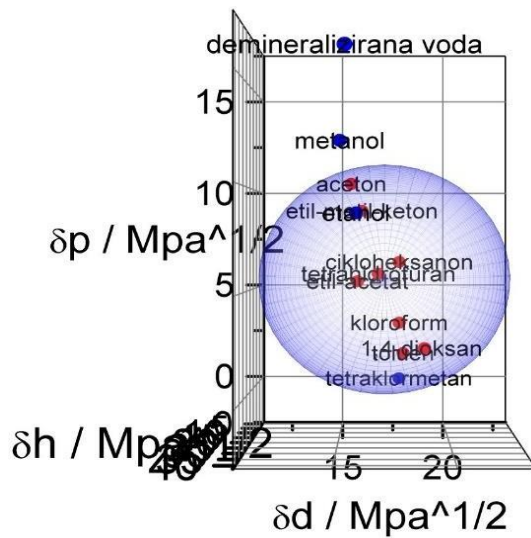
Na grafičkim prikazima na slikama 4.3., 4.4. i 4.5. vidljiva je dvodimenzionalna projekcija volumena topljivosti između pojedinih osi:



Slika 4.3. Grafički prikaz volumena topljivosti: δ_h prema δ_d

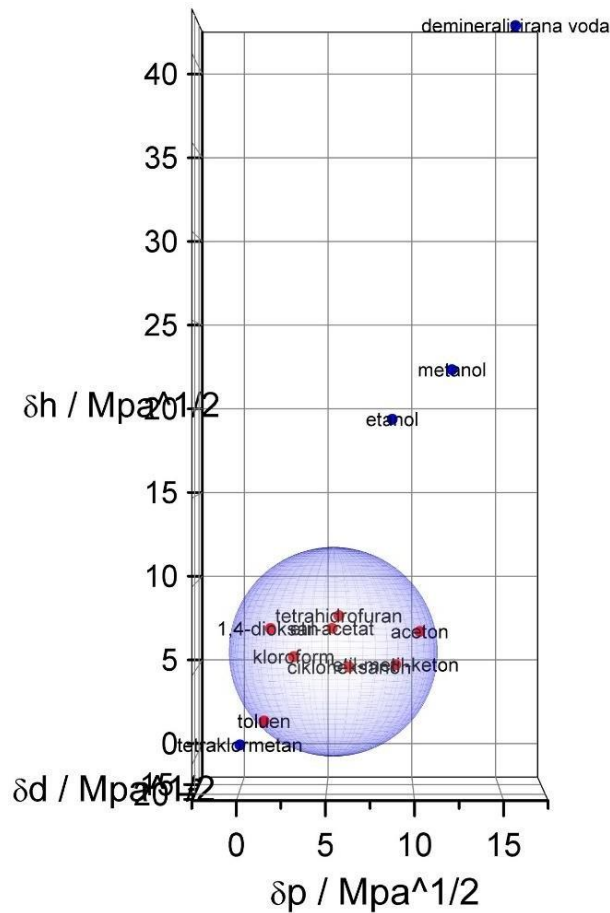
Prema slici 4.3. metanol, etanol i demineralizirana voda vrlo su udaljeni od središta kružnice, jer imaju vrlo visoke vrijednosti komponente vodikovih veza parametra topljivosti te su prema tome vrlo različiti od komponenata parametra topljivosti za PLA.

Tetraklormetan nalazi se na samom rubu kružnice, te djeluje kao da bi mogao biti otapalo za PLA. Komponenta disperzijske sile parametra topljivosti za tetraklormetan ne odstupa znatno od te iste komponente za PLA.



Slika 4.4. Grafički prikaz volumena topljivosti: δ_p prema δ_d

Na slici 4.4. vidljivo je kako tetraklormetan i etanol više nisu izvan kružnice, nego unutar nje s obzirom da su prema komponenti disperzijske sile parametra topljivosti dosta slični PLA. Demineralizirana voda i metanol nalaze se izvan kružnice topljivosti jer su dosta različiti prema komponentama parametra topljivosti od PLA.



Slika 4.5. Grafički prikaz volumena topljivosti: δ_h prema δ_p

Prema slici 4.5. tetraklormetan je izvan kružnice, iako se u prethodna dva prikaza činilo kako bi mogao biti potencijalno otapalo za PLA (nalazio se unutar kružnice). Po prikazanim komponentama vodikovih veza i polarnih sila parametra topljivosti, tetraklormetan se znatno razlikuje od PLA, te se zato nalazi izvan kružnice.

S obzirom na početni 3D prikaz kugle topljivosti, te prikazane tri 2D projekcije, može se uočiti da je 3D prikaz na papiru dosta složen za tumačenje. U 3D prikazu ovisno o tome kako se projekcija zaokrene može se činiti kao da je neko otapalo dobro, a da u stvari u nekoj drugoj projekciji to nije. Prema tome, da bi za otapalo mogli tvrditi da je ono dobro, trebalo bi po sve tri kombinacije 2D prikaza biti unutar kružnice.

Eksperimentalno određene komponente Hansenovog parametra topljivosti za poli(mliječnu kiselinu), kao što je već navedeno iznose: $(\delta_{d0}, \delta_{p0}, \delta_{h0}) = (17,09, 5,38, 5,94)$.

Za svrhu usporedbe, u literaturi pronađeno je istraživanje [20] gdje je također eksperimentalno određen Hansenov parametar topljivosti za poli(mliječnu kiselinu) istom metodom određivanja, odnosno otapanjem polimera u otapalima poznatog Hansenovog parametra topljivosti. Prema ovom istraživanju [20] komponente Hansenovog parametra topljivosti za PLA iznose:

$$(\delta_{d0}, \delta_{p0}, \delta_{h0}) = (17,7, 9,2, 5,9).$$

Usporedba vrijednosti komponenti Hansenovog parametra topljivosti dobivenih u ovom radu i parametara navedenih u literaturi [20] ukazuje na najveću razliku između δ_{p0} komponenti no ta su odstupanja i očekivana s obzirom da u ova dva istraživanja nisu korištena ista otapala, niti PLA iste čistoće i sastava.

Hansenov parametar topljivosti pomaže pri kvantifikaciji tvrdnje „slično otapa slično“. Ovaj parametar pronašao je svoju primjenu u mnogim područjima istraživanja i prakse, prvenstveno zbog jedinstvenih prediktivnih sposobnosti koje su utemeljene na čvrstim teorijskim načelima. [21]

S obzirom na to da dobro otapalo za određeni polimer ima vrlo blisku ili identičnu vrijednost Hansenovog parametra topljivosti kao taj polimer, za određivanje otapala nekog polimera nije potrebno provesti laboratorijsko istraživanje. Istraživanjem literature i korištenjem podataka iz priručnika u kojima su navedeni parametri topljivosti za polimere, može se naći otapalo koje ima najbliže vrijednosti parametara, te tako pretpostaviti da će to otapalo biti dobro za taj polimer.

5. ZAKLJUČAK

Ovim radom ispitana je topljivost poli(mliječne kiseline) medicinske i tehničke čistoće u 12 različitih otapala, te je određen iznos Hansenovog parametra topljivosti za poli(mliječnu kiselinu).

Provedeni eksperiment pokazao je topljivost poli(mliječne kiseline) medicinske čistoće u sljedećim otapalima: etil-metil-keton, etil acetat, kloroform, aceton, cikloheksanon, toluen, tetrahidrofuran, 1,4-dioksan. Otapala koja su poli(mliječnu kiselinu) u obliku praška otopila na sobnoj temperaturi bez miješanja su aceton, etil-metil-keton, etil acetat, kloroform i tetrahidrofuran te se ta otapala smatraju najboljima. Potencijalno dobra otapala nakon potpomaganja procesa otapanja s miješanjem i/ili grijanjem su cikloheksanon i 1,4-dioksan. Ovim eksperimentom pokazano je da se ovisno o strukturi i čistoći polimera te uvjetima provedbe eksperimenta, topljivost jednog te istog polimera može znatno razlikovati.

Eksperimentalno određene komponente Hansenovog trokomponentnog parametra topljivosti za poli(mliječnu kiselinu) su: $(\delta_{d0}, \delta_{p0}, \delta_{h0}) = (17,09, 5,38, 5,94)$, te pokazuju određena odstupanja u iznosu u usporedbi s drugim istraživanjem koje je pronađeno u literaturi. Ova odstupanja mogu se pripisati činjenici da u eksperimentima nisu korištena ista otapala iste čistoće, niti je korištena poli(mliječna kiselina) iste čistoće i sastava, a ni uvjeti provedbe eksperimenata nisu jednaki.

6. LITERATURA

[1] Opalički M., Mencer H.J., Pojam i značenje parametra topljivosti, Polimeri 15 (4) (1994) 113-118.

[2] <https://www.enciklopedija.hr/clanak/polimeri> (pristup 4.7.2024)

[3] [Polymer - Synthetic, Macromolecules, Polymerization | Britannica](#) (pristup 4.7.2024.)

[4] Farah, S., G.Anderson, D., Langer, R., Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review, Advanced Drug Delivery Reviews 107 (2016) 367-392.

[5] Teixeira, S., Miranda, F., Morawa Eblagon, K., F.R. Pereira M., Towards Controlled Degradation of Poly(lactic) Acid in Technical Applications, Journal of Carbon Research 7(2):42 (2021)

[6] Chen, Y., M. Geever, L., A.Killion, J., G. Lyons, J., L.Higginbotham, C., M. Devine, D., Review of Multifarious Applications of Poly (Lactic Acid), Journal Polymer - Plastics Technology and Engineering 55 (10) (2016) 1057-1075.

[7] Singhvi, M.S., Zinjarde, S.S., Gokhale, D.V., Polylactic acid: synthesis and biomedical applications, Journal of Applied Microbiology ISSN 1364-5072 (2019) 1612-1626.

[8] Dhote, V.K., Dhote, K., Pandey, S.P., Shukla, T., Maheshwari, R., K.Mishra, D., K.Tekade, R., Chapter 3 - Fundamentals of Polymers Science Applied in Pharmaceutical Product Development, u: K.Tekade, R., Basic Fundamentals of Drug Delivery, Academic Press (2019) 85-112.

[9] Horvath, T., Marossy, K., J.Szabo, T., Ring-opening polymerization and plasticization of poly(L-lactic)acid by adding of glycerol-dioleate, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 28 (1987) 35-64.

[10] Ranakoti, L., Gangil, B., Mishra, S.K., Singh, T., Sharma, S., Ilyas, R.A., El-Khatib, S., Critical Review on Polylactic Acid: Properties, Structure, Processing, Biocomposites, and Nanocomposites, Materials (Basel) 15 (12) (2022) 4312.

[11] Hamad, K., Kaseem, M., Yang, H.W., Deri, F., Ko, Y.G., Properties and medical applications of polylactic acid: A review, Express Polymer Letters 9 (5) (2015) 435 – 455.

- [12] Shekhar, N., Mondal, A., Synthesis, properties, environmental degradation, processing, and applications of Polylactic Acid (PLA): an overview, *Polymer Bulletin* 81 (2024) 11421–11457.
- [13] Bauer, L., Rogina, A., Ivanković, M., Ivanković, H., Medical-Grade Poly(Lactic Acid)/Hydroxyapatite Composite Films: Thermal and In Vitro Degradation Properties, *Polymers (Basel)* 15(6) (2023) 1512.
- [14] Ghosh, T.K., Jasti, B.R., *Theory and Practice of contemporary pharmaceuticals*, CRC Press, Boca Ranton, 2005., 55-73.
- [15] Eckelt, A., Eckelt, J., Wolf, B., Solubility of Polymers, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* 12 (2011) 618-626.
- [16] Lee, W.J., Goh, P.S., Lau, W.J., Ismail, A.F., Hilal, N., Green Approaches for Sustainable Development of Liquid Separation Membrane, *Membranes* 11 (2021) 235.
- [17] Sodergard, A., Stolt, M., Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition, *Progress in Polymer Science* 27(6) (2002) 1123-1163.
- [18] Lasprilla, A.J.R., Martinez, G.A., Lunelli, B.H., Jardini, A.L, Filho, R.M., Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices — A review, *Biotechnology Advances* 30(1) (2012) 321-328.
- [19] Brandrup, J.; Immergut, Edmund H.; Grulke, Eric A.; Abe, Akihiro; Bloch, Daniel R., *Polymer Handbook* (4th Edition), John Wiley & Sons, New York, 1999., str. 2174.
- [20] Patel, G.K., Maynard, R.K., Ferguson IV, L.S., Broich, M.L., Bledsoe, J.C., Wood, C.C., Crane, G.H., Bramhall, J.A., Rust, J.M., Williams-Rhaesa, A., Locklin, J.J., Experimentally Determined Hansen Solubility Parameters of Biobased and Biodegradable Polyesters, *ACS Sustainable Chem.Eng.* 12 (2024) 2386-2393.
- [21] Hansen, M.C., *Hansen Solubility Parameters, A User's Handbook*, Second Edition, CRC Press, Boca Ranton, 2007. str. 321.