

# Změna vlastností biodegradabilního polymeru kyseliny polymléčné po přidavku kyseliny orotové

**Jan Salač<sup>a</sup>, Marek Koutný<sup>a</sup>, Petr Stloukal<sup>a</sup>, Vincent Verney<sup>b</sup>, Adam Marek<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Ústav inženýrství ochrany životního prostředí, Fakulta Technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, e-mail [mkoutny@utb.cz](mailto:mkoutny@utb.cz)

<sup>b</sup> Ústav chemie Clermont-Ferrand, SIGMA Clermont, Francie

## Souhrn

*Kyselina polymléčná (PLA) je nadějná alternativa k dnešním běžně používaným polymerním materiálům. Její schopnost biodegradace je sice zajímavá, jako materiál ale nemá dobré mechanické vlastnosti. Proto bylo cílem práce připravit sérii směsí PLA s kyselinou orotovou (OA) a zjistit, do jaké míry jsou vlastnosti především krystalinita ovlivněny. V tomto případě byly připraveny směsi o koncentraci 0.1%, 0.3% a 0.5% a byly sledovány tepelné vlastnosti materiálu metodou diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). Ze získaných hodnot byla odvozena krystalinita materiálů a tento jev diskutován.*

**Klíčová slova:** kyselina polymléčná; kyselina orotová; diferenční skenovací kalorimetrie; tepelné vlastnosti

## Úvod

Plasty zaujaly své místo v našem každodenním životě. Možnosti jejich použití jsou velmi rozsáhlé a dalo by se říci, že jejich využití je napříč téměř všemi odvětvími. Výhoda těchto materiálů spočívá nejen v dobrých vlastnostech, ale také nízké pořizovací ceně, mluvíme zde zejména o syntetických plastech jako polyetylen (PE), polypropylen (PP), polyvinyl chlorid (PVC) atd. Tyto polymery mají však jeden zásadní nedostatek a to je jejich špatná biologická rozložitelnost. V poslední době se začalo volat po nahrazení těchto syntetických polymerů, polymery takzvanými biopolymery, jejich nevýhoda tkví ve vyšší pořizovací ceně, ale jejich nesporná výhoda je mnohem rychlejší biologická rozložitelnost (1, 2, 3).

Kyselina polymléčná (PLA) patří mezi alifatické termoplastické polyestery s vysokou číroostí (4). Vyrábí se z obnovitelných zdrojů zejména pak z kukuřičného škrobu (5). Zejména pak rozložitelnost PLA v kompostu je výhodná. (6).

Samotná PLA nemá dobré mechanické vlastnosti, kvůli nízké teplotě skelného přechodu a nízké teplotě tepelné deformace, navíc při běžných zpracovatelských podmínkách nekystalizuje (7, 8). Přidání nukleačního činidla způsobí snížení volné energie a tím odstraní bariéru nutnou iniciaci a zvýší rychlost krystalizace (9, 10). Nukleační činidla se rozdělují obvykle do třech kategorií a to – anorganická, organická a makromolekulární (11). Mezi anorganická nukleační činidla se řadí např. jíla a mastek. Ty jsou sice velmi levnou a dobře dostupnou surovinou, ale jsou hůře kompatibilní s matricí PLA, což může vést mj. ke zhoršení mechanických vlastností. Přídavek 2 % hmot. mastku může snížit poločas krystalizace PLA ( $t_{1/2}$ ) při 115 °C téměř 65 násobně (12, 13, 14, 15). Některá organická nukleační činidla jako např. alifatické amidy (16, 17) a hydrazinové sloučeniny (18, 19) vykazovaly vynikající schopnosti pro krystalizaci PLA, avšak jejich nevýhodou je vyšší pořizovací cena. Mezi nejznámější zástupce makromolekulárního nukleačního agenta by se dala považovat mikrokystalická celulóza, avšak ta potřebuje chemickou modifikaci, aby byla schopna tvořit směs s PLA (20).

1,2,3,6-tetrahydro-2,6-dioxo-4-pyrimidinkarboxylová kyselina, neboli uracil-6-karboxylová kyselina, neboli kyselina orotová (OA) patří mezi látky přírodní. Kyselina orotová se nachází např. v syrovátce nebo kořenové zelenině jako je mrkev nebo řepa. Velké množství kyseliny orotové je možno také najít v kravském mléce, v menší míře také v ovčím a kozím mléce, v lidském mléce se nevyskytuje OA vůbec (21, 22, 23). O využití OA jako nukleačního činidla pro PLA informují podle dostupné literatury Qiu a kol. Feng a kol. (24, 25).

## **METODIKA**

### **Příprava vzorků**

V tomto případě byla použita vysokomolekulární PLA 2002D (Natur – work Ingeo;  $M_w = 106226 \text{ g.mol}^{-1}$ ), která byla vysušena při  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 24h. V první části příprav byl připraven hlavní zásobní filament PLA s kyselinou orotovou o obsahu 5.0 %. Z toho byly dále v tavenině připraveny další filamenty o obsahu OA 0.1 %, 0.3 % a 0.5 %. Míchání všech výše zmíněných směsí probíhalo v hnětadle Xplore s proti rotací šnekových hnětadel při  $190 \text{ }^\circ\text{C}$ , 100 ot./min po dobu 5 minut.

### **DSC**

Pro měření DSC byl by použit přístroj Mettler Toledo DSC822<sup>e</sup>. Vzorky byly nejprve sušeny při  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 24 hodin ve vakuové sušárně a dále naváženy do kalíšků v rozmezí 10 – 15 mg. Kalíšky byly uzavřeny bez propichu. Jako optimální byl zvolena interval 25 – 200  $^\circ\text{C}$  s ohřevem i chlazením rychlostí  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ . Měření probíhalo v běžné atmosféře.

Z naměřených dat byly zjištěny také kromě teplot tání a teploty skelného přechodu také entalpie tání a entalpie studené krystalizace, ze kterých bylo vypočteno procento krystalizace, viz rovnice /1/.

$$\chi_c = \left( \frac{\Delta H_c}{\Delta H_c^0} \right) * 100 \quad /1/$$

Kde:

- |                |  |                           |
|----------------|--|---------------------------|
| $\Delta H_c$   | - entalpie studené krystalizace                      | [J.g <sup>-1</sup> ]      |
| $\Delta H_c^0$ | - teplota tání pro 100 % krystalický homopolymer PLA | [93.1 J.g <sup>-1</sup> ] |

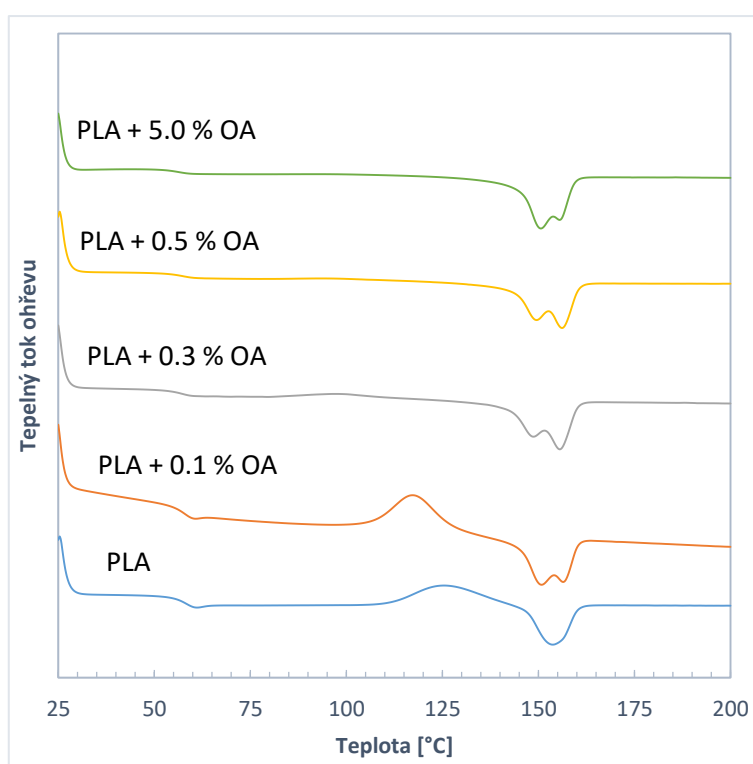
## VÝSLEDKY A DISKUZE

V první fázi studie vlivu OA na PLA bylo, sledování endotermického tání během ohřevu vzorku viz obrázek 1. Kompletní výsledky DSC jsou znázorněny v tabulce 1.

**Tabulka 1 Výsledky diferenční skenovací kalorimetrie**

|           | $T_g$ | $T_{m1}$ | $T_{m2}$ | $T_c$  | $H_g$                | $H_c$                | $\chi_c$ |
|-----------|-------|----------|----------|--------|----------------------|----------------------|----------|
|           | [°C]  | [°C]     | [°C]     | [°C]   | [J.g <sup>-1</sup> ] | [J.g <sup>-1</sup> ] | [%]      |
| PLA 2002D | 57.28 | 153.29   | ---      | ---    | ---                  | ---                  | ---      |
| 0.1% OA   | 57.90 | 150.34   | 156.00   | 99.45  | 0.399                | 1.790                | 1.92     |
| 0.3% OA   | 59.07 | 148.44   | 155.03   | 102.00 | 0.285                | 26.150               | 28.09    |
| 0.5% OA   | 59.16 | 149.18   | 155.80   | 103.23 | 0.259                | 28.640               | 30.76    |
| 5.0% OA   | 59.17 | 150.26   | 155.12   | 109.80 | 0.272                | 31.780               | 34.14    |

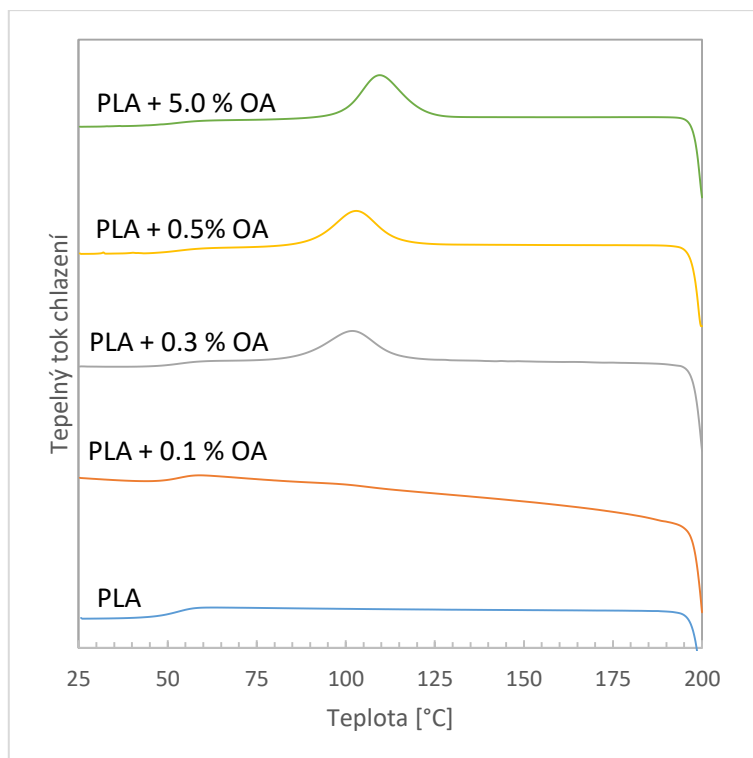
$T_g$  – teplota skelného přechodu;  $T_{m1}$  a  $T_{m2}$  – teploty tání;  $T_c$  – teplota studené krystalice;  $H_g$  – entalpie skelného přechodu;  $H_c$  – entalpie krystalizace;  $\chi_c$  – stupeň krystalizace



**Obrázek 1 Diferenční skenovací kalorimetrie ohřevu**

Teplota tání čistého PLA byla stanovena na 153.29 °C. Již z grafu je zřejmé, že ani přídavek 5.0 % OA nemá vliv na teplotu tání PLA. Zato je u vzorků se projevily dvě teploty tání. Tento jev mohl být způsobený nejspíše samotnou přípravou vzorků, kdy došlo k dvojímu míchání PLA. Nejdříve při přípravě 5.0 % vzorku a poté následným zpracováním tohoto hlavního vzorku.

Dalším zkoumaným vlivem kyseliny orotové na změnu vlastností PLA bylo sledová schopnosti tvořit nukleační jádra a podpořit tím tvorbu krystalické fáze PLA, která samotná nevykazovala schopnost krystalizace. Z grafu v obrázku 2 ilustrujícího chlazení taveniny je jasně vidět, že přídavek 0.3 % OA má schopnost krystalovat PLA z 28.09 %. Rozdíly mezi obsahy 0.5 a 5.0 % OA již nejsou tak zřetelné, kdy u těchto vzorků byla krystalizace 30.76 respektive 34.14 %. Dalším pozorovatelným vlivem OA na PLA bylo posunutí teploty krystalizace do vyšších hodnot, kdy mezi nejnižší a nejvyšší testovanou koncentrací tento posun činil cca 10 °C.



**Obrázek 2 Krystalizace PLA s přidavkem kyseliny orotové**

Qiu a kol., také zkoumaly vliv 0.3 % přidavku OA na PLA s výsledky teploty krystalizace 123.9 °C s hodnotou  $\Delta H_c$  31.1 J.g<sup>-1</sup> což jsou hodnoty, které se výrazně liší od těch, které byly změřeny v našem případě, kdy  $T_c$  byla stanovena na 102.0 °C a  $\Delta H_c$  26.15 J.g<sup>-1</sup>. Qiu a kol. použili ve své práci PLA o  $M_w$  1.6x10<sup>5</sup> g.mol<sup>-1</sup> což je o 60 000 g.mol<sup>-1</sup> více  $M_w$  než v našem případě. Je tedy možné, že tento rozdíl v molekulové hmotnosti mohl mít vliv na krystalinitu polymeru s nukleačním činidlem. Nižší  $M_w$  by mohla znamenat menší propletení řetězců a tím také snadnější tvorbu krystalické struktury (24).

Feng a kol., porovnávali šest rozdílných nukleačních činidel pro PLA, jedním z nich byla i kyselina orotová o obsahu 0.5 % v PLA. Jejich stanovením vyšla  $T_c$  95.7 °C, což je o 7.5 °C méně než v našem případě. Velký rozdíl je ve stupni krystalizace, který Feng a kol. stanovili na 13.9 %, což je více než 2x méně než v naše případě. Možné důvody tohoto rozdílu mohou být v typu použitého PLA, ale také rozdílné metodě zpracovávání a následné měření DSC polymeru s nukleačním činidlem (25).

Třetí velice důležitou tepelnou vlastností u polymerů je teplota skleného přechodu, která nám říká, do jakých teplot se materiál chová jako pružná hmota, než s dalším snížením teploty přejde do skelného stavu, kde je spíše křehký.

Teplota skelného přechodu ( $T_g$ ) byla zjištěna z grafu ochlazování vzorků, který je znázorněn v obrázku 2. Z mařených dat lze vyčíst, že došlo k teplotnímu posunu u teploty skelného přechodu o cca 2 °C až po přidavku 0.3 % OA. Při vyšších koncentracích nebyla zjištěna již žádná výrazná změna  $T_g$ . I když samotná kyselina orotová neměla výrazný vliv na  $T_g$ , tak z výsledků je zřetelné že má vliv na entalpii teploty skelného přechodu, kdy docházelo ke snižování  $H_g$  se zvyšující se podílem OA v PLA.

## ZÁVĚR

Tato práce se zabývá vlivem kyseliny orotové na termické vlastnosti komerčního polymeru PLA 2002D. V rámci práce byly sledovány teploty tání, skelného přechodu a stupeň krystalizace s různými koncentracemi OA v PLA. Výsledky v uvedené v tabulce 1 ukazují, že 0.3 % OA má na rozdíl od 0.1 % OA výrazný vliv na tvorbu krystalové struktury PLA. Na druhou stranu se ukázalo, že ani nejvyšší zkoumaná koncentrace OA tedy 5.0 % neměla výrazný vliv na teplotu tání ani na teplotu krystalizace.

## PODĚKOVÁNÍ

Autoři děkují za finanční podporu internímu grantovému projektu Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně IGA/FT/2018/009.

## BIBLIOGRAFIE

1. MOHANTY, A.K., MISRA, M. and DRZAL, L.T. Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World. *Journal of Polymers and the Environment*, 2002, vol. 10, no. 1-2. pp. 19-26 DOI 10.1021/10.13921916.
2. BABU, R., O'CONNOR, K. and SEERAM, R. Current Progress on Bio-Based Polymers and their Future Trends. *Progress in Biomaterials*, Dec, 2013, vol. 2, no. 1. pp. 1-16. Materials Science & Engineering Database. ISSN 2194-0509. DOI 10.1186/2194-0517-2-8.
3. IWATA, T. Biodegradable and Bio-Based Polymers: Future Prospects of Eco-Friendly Plastics. *Angewandte Chemie - International Edition*, 2015, vol. 54, no. 11. pp. 3210-3215 DOI 10.1002/anie.201410770.
4. SAEIDLOU, S., HUNEALUT, M.A., LI, H. and PARK, C.B. Poly(Lactic Acid) Crystallization. *Progress in Polymer Science*, December 1, 2012, vol. 37, no. 12. pp. 1657-1677. ISSN 0079-6700. DOI 10.1016/j.progpolymsci.2012.07.005.
5. AURAS, R., HARTE, B. and SELKE, S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromolecular Bioscience*, 2004, vol. 4, no. 9. pp. 835-864 DOI 10.1002/mabi.200400043.
6. STLOUKAL, P., et al. Assessment of the Interrelation between Photooxidation and Biodegradation of Selected Polyesters After Artificial Weathering. *Chemosphere*, August, 2012, vol. 88, no. 10 [viewed March 13, 2017]. pp. 1214-1219. ISSN 0045-6535. DOI 10.1016/j.chemosphere.2012.03.072.
7. KAWAI, T., et al. Crystallization and Melting Behavior of Poly (L-Lactic Acid). *Macromolecules*, 2007, vol. 40, no. 26. pp. 9463-9469 DOI 10.1021/ma070082c.
8. MA, P., et al. Superior Performance of Fully Biobased Poly(Lactide) Via Stereocomplexation-Induced Phase Separation: Structure Versus Property. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2015, vol. 3, no. 7. pp. 1470-1478 DOI 10.1021/acssuschemeng.5b00208.
9. MA, P., et al. Rapid Stereocomplexation between Enantiomeric Comb-Shaped Cellulose-G-Poly(L-Lactide) Nanohybrids and Poly(D-Lactide) from the Melt. *Biomacromolecules*, 2015, vol. 16, no. 11. pp. 3723-3729 DOI 10.1021/acs.biomac.5b01135.
10. LI, H. and HUNEALUT, M.A. Effect of Nucleation and Plasticization on the Crystallization of Poly(Lactic Acid). *Polymer*, 2007, vol. 48, no. 23 [viewed Feb 2, 2018]. pp. 6855-6866 DOI 10.1016/j.polymer.2007.09.020.
11. JIANG, L., et al. Crystallization Modification of Poly(Lactide) by using Nucleating Agents and Stereocomplexation. *E-Polymers*, 2016, vol. 16, no. 1. pp. 1-13 DOI 10.1515/epoly-2015-0179.
12. HUDA, M.S., DRZAL, L.T., MOHANTY, A.K. and MISRA, M. The Effect of Silane Treated- and Untreated-Talc on the Mechanical and Physico-Mechanical Properties of Poly(Lactic Acid)/Newspaper Fibers/Talc Hybrid Composites. *Composites Part B: Engineering*, 2007, vol. 38, no. 3. pp. 367-379 DOI 10.1016/j.compositesb.2006.06.010.
13. ISARANKURA NA AYUTTHAYA, S., TANPICHAI, S., SANGKHUN, W. and WOOTHIKANOKKHAN, J. Effect of Clay Content on Morphology and Processability of Electrospun Keratin/Poly(Lactic Acid) Nanofiber. *International Journal of Biological Macromolecules*, Apr, 2016, vol. 85. pp. 585-595 ISSN 1879-0003. DOI 10.1016/j.ijbiomac.2016.01.041.
14. FUKUSHIMA, K., TABUANI, D. and CAMINO, G. Nanocomposites of PLA and PCL Based on Montmorillonite and Sepiolite. *Materials Science and Engineering C*, 2009, vol. 29, no. 4. pp. 1433-1441 DOI 10.1016/j.msec.2008.11.005.

15. HARRIS, A.M. and LEE, E.C. Improving Mechanical Performance of Injection Molded PLA by Controlling Crystallinity. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, vol. 107, no. 4. pp. 2246-2255 DOI 10.1002/app.27261.
16. NAM, J.Y., et al. Morphology and Crystallization Kinetics in a Mixture of Low-Molecular Weight Aliphatic Amide and Polylactide. *Polymer*, 2006, vol. 47, no. 4. pp. 1340-1347 DOI 10.1016/j.polymer.2005.12.066.
17. MA, P., et al. Tailoring the Crystallization Behavior of Poly(L-Lactide) with Self-Assembly-Type Oxalamide Compounds as Nucleators: 1. Effect of Terminal Configuration of the Nucleators. *European Polymer Journal*, 2015, vol. 70. pp. 400-411 DOI 10.1016/j.eurpolymj.2015.07.040.
18. TANG, Z., ZHANG, C., LIU, X. and ZHU, J. The Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Polylactic Acid in the Presence of a Crystal Nucleating Agent. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, vol. 125, no. 2. pp. 1108-1115 DOI 10.1002/app.34799.
19. KAWAMOTO, N., et al. Nucleating Agent for Poly(L-Lactic Acid) - an Optimization of Chemical Structure of Hydrazide Compound for Advanced Nucleation Ability. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, vol. 103, no. 1. pp. 198-203 DOI 10.1002/app.25109.
20. GOFFIN, A.-., et al. From Interfacial Ring-Opening Polymerization to Melt Processing of Cellulose Nanowhisker-Filled Polylactide-Based Nanocomposites. *Biomacromolecules*, 2011, vol. 12, no. 7. pp. 2456-2465 DOI 10.1021/bm200581h.
21. MUENCHBERG, F., TSOMPANIDOU, G. and LESKOVA, R. Untersuchungen Über Das Vorkommen Der Orotsäure in Der Milch. *Milchwissenschaft*, 1971, vol. 26. pp. 210.
22. EMPIE, M.W. and MELACHOURIS, N. Determination of Orotic Acid in Whey and Modified Whey Products. *Journal of Dairy Science*, 1978, vol. 61, no. 6. pp. 683-687 DOI 10.3168/jds.S0022-0302(78)83633-9.
23. GRÖBNER, W. and ZÖLLNER, N. The Influence of Dietary Purines and Pyrimidines on Purine and Pyrimidine Biosynthesis in Man. *Annals of Nutrition and Metabolism*, 1977, vol. 21, no. 1-3. pp. 26-32 DOI 10.1159/000175751.
24. QIU, Z. and LI, Z. Effect of Orotic Acid on the Crystallization Kinetics and Morphology of Biodegradable Poly(L-Lactide) as an Efficient Nucleating Agent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, November 2, 2011, vol. 50, no. 21. pp. 12299-12303. ISSN 0888-5885. DOI 10.1021/ie2019596.
25. FENG, Y., et al. The Crystallization Behavior of Poly(Lactic Acid) with Different Types of Nucleating Agents. *International Journal of Biological Macromolecules*, January 1, 2018, vol. 106. pp. 955-962. ISSN 0141-8130. DOI 10.1016/j.ijbiomac.2017.08.095.

# Change Behavior of Biodegradable Polymeric Polylactic Acid After Addition of Orotic Acid

**Jan Salač<sup>a</sup>, Marek Koutný<sup>a</sup>, Petr Stloukal<sup>a</sup>, Vincent Verney<sup>b</sup>, Adam Marek<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Department of Environmental Protection Engineering , Faculty of Technology, Tomas Bata Univerzity in Zlín, e-mail [mkoutny@utb.cz](mailto:mkoutny@utb.cz)

<sup>b</sup> Department of Chemistry Clermont-Ferrand, SIGMA Clermont, France

## **Summary**

*Polylactic acid (PLA) is a promising alternative to today's commonly used polymeric materials. Its biodegradability is exceptional but does not have good mechanical properties. Therefore, the aim of the work was to prepare a series of mixtures of PLA with orotic acid (OA) and to find out to what extent the properties are affected by crystallinity. In this case, mixtures of 0.1%, 0.3% and 0.5% were prepared and the thermal properties of the material were measured by differential scanning calorimetry (DSC). The crystallinity of the materials was derived from the obtained values and this phenomenon is discussed.*

**Keywords:** *polylactic acid; orotonic acid; differential scanning calorimetry; thermal properties*