

# BOGO van groene grondstoffen naar biobased materialen

## Van melkzuur naar polymeren

---

Wageningen UR Food & Biobased Research

J.R.I. Knoop

### 1 Theorie

#### 1.1 Traditioneel

Polymelkzuur (PLA, polylactic acid) is een commercieel verkrijgbaar polyester op basis van melkzuur. Zoals waarschijnlijk bekend is bij de meesten, is melkzuur een stof die door micro-organismen gemaakt wordt tijdens fermentatie van suikers. Melkzuur kan ook gevormd worden in ons lichaam tijdens intensief sporten. Je zou polymelkzuur ook polyspierpijnmolecuul kunnen noemen maar dit klinkt niet echt aantrekkelijk. In een andere module "van stro naar melkzuur" is de productie van melkzuur aan bod gekomen en ook de opwerking hiervan. Maar hoe kun je van melkzuur een hoogwaardig polymeer maken?

Polymelkzuur is een polyester opgebouwd uit een molecuul met aan één kant een -OH groep en aan de andere kant een -COOH groep (hydroxyzuur). Verestering is een condensatie reactie tussen een -OH groep en een -COOH groep waarbij water gevormd wordt (condensaat). De meeste polyesters echter, worden verkregen door reactie tussen dizuren (-COOH aan iedere kant van het monomeer) en diolen (-OH aan iedere kant van het monomeer). Bekende polyesters zijn poly(ethyleen tereftalaat) (PET), bekend van de frisdrankenfles, poly(butyleen-succinaat) (PBS) en poly(butyleen tereftalaat) (PBT).

**Opdracht:** teken de repeterende eenheid van PLA, PET, PBT en PBS?

Het grote verschil tussen deze polyesters en polymelkzuur zijn de gebruikte monomeren. De condensatie polymerisaties van PLA, ook wel stapsgewijze polymerisatie (step growth) genoemd, vindt plaats tussen de -OH van een polymelkzuur molecuul en de -COOH groep van een ander melkzuurmolecuul. Het gevormde dimeer bezit weer een -OH en een -COOH groep.

**Opdracht:** teken de structuur formule van melkzuur. Wat valt je op? Hoe noem je dit?

Melkzuur is een molecuul die twee stereo configuraties kan hebben, links draaiend (D-melkzuur) en rechts (L-melkzuur) draaiend. De meeste commercieel verkrijgbare PLA types zijn gebaseerd op rechts draaiend melkzuur met een kleine hoeveelheid links draaiend melkzuur. De enantiomere zuiverheid van melkzuur is van groot belang voor de eigenschappen van het uiteindelijk te verkrijgen PLA. In deze module zal er kort aandacht aan besteed worden, in de module "Eigenschappen van polymelkzuur" zal hierin dieper op ingegaan worden. In die module zullen ook de mechanische eigenschappen behandeld worden. De mechanische eigenschappen van een polymeer in het algemeen worden grotendeels bepaald

door verschillende factoren zoals ketenlengte, en de architectuur (lineair, vertakt en veelvuldig vertakt). De minimale ketenlengte die nodig is om goede mechanische eigenschappen te verkrijgen is afhankelijk van de molmassa tussen entanglements. Commercieel PLA heeft een  $M_w$  van  $110.000 \text{ g mol}^{-1}$ , dit is hoog genoeg om voldoende mechanische eigenschappen te hebben.

**Opdracht:** Zoek op wat een entanglement is?

PLA kan dus verkregen worden door directe polycondensatie van melkzuur, echter de verkregen molecuulmassa is kleiner dan de molecuulmassa tussen entanglements. Om hoog molecuul gewicht PLA te verkrijgen moet er dus een extra stap worden uitgevoerd.

**Opdracht:** Zoek op hoe commercieel verkrijgbaar PLA gemaakt wordt? Kan je een reden vinden waarom men deze route toepast?

**Opdracht:** Wat is het verschil in ketenopbouw tussen ring-opening polymerisatie en polycondensatie?

**Opdracht:** Zoek uit hoe de molmassa van PET verhoogd wordt industrieel? (solid state post condensatie)?

**Opdracht:** Waarom is het zo moeilijk om hoge molmassa's te verkrijgen met directe polycondensatie?

## 2 Praktijk

### 2.1 Materialen

- Melkzuur, commercieel verkrijgbaar of zelf geïsoleerd na fermentatie. Puur L-melkzuur of een D,L-melkzuur mengsel kunnen gebruikt worden.
- Lactide
- Toluene
- Paratoluensulfonzuur
- Tinooctanoaat,  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$
- $\text{ZnCl}_2$ , dibutyl tinoxide

### 2.2 Polymerisatie van melkzuur tot polymelkzuur

Afhankelijk van de beoogde toepassing van het verkregen polymeer zal er een keuze gemaakt moeten worden welk melkzuur gebruikt wordt voor de polymerisatie. Ook het te bereiken molecuulgewicht, en op welke manier, spelen een belangrijke factor bij deze keuze. Amorf PLA wordt verkregen door polymerisatie van een mengsel L- en D-melkzuur. Dit kan gepolymeriseerd worden tot relatief laag molecuulgewicht materiaal ( $M_n$   $5000 \text{ g mol}^{-1}$ ). Indien semi-kristallijn PLA gewenst is, moet er gestart worden met puur L- of D-melkzuur. Hiermee wordt ook een relatief laag molecuulgewicht behaald. Hierna zijn er echter alternatieve methoden om dit molecuul gewicht te verhogen. (denk aan vaste stof post condensatie zoals bij PET en PBT ook plaatsvindt). Hoog molecuul gewicht PLA wordt verkregen door het lage molgewicht PLA om te zetten naar lactides. Beide polymeren, amorf of semi kristallijn, kunnen omgezet worden naar lactide. In het geval dat je begint met puur L-melkzuur, wordt L-lactide verkregen. Indien gestart wordt met een mengsel van D- en L melkzuur, wordt meso-lactide verkregen met een beetje L-lactide en een beetje D-lactide.

## 2.3 Polymerisatieproeven

### 2.3.1 Directe polycondensatie

Proefopzet polymerisatie van melkzuur tot polymelkzuur (directe polycondensatie). De schaal is nader te bepalen in overleg met de docent

In een 100 mL 3-hals rondbodempol met mechanische bovenroerder en met een Claisen destillatie opzet met Liebig koeler, vacuüm allonge en 50 mL opvang kolf wordt 50 mL melkzuur gedaan met  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  of tinooctanoaat (0,1 mol % tov esters). De 3-hals rondbodempol wordt verwarmd tot 150°C waarna het water verwijderd wordt d.m.v. vacuüm. (zoek zelf het kookpunt van melkzuur op). Zorg ervoor dat er zo min mogelijk melkzuur verwijderd wordt.

### 2.3.2 Directe polycondensatie d.m.v. azeotropische waterafvoer

Een alternatieve polycondensatiereactie is het volgende: In een 100 mL rond bodempol met Dean-Stark setup met aangesloten bolkoeler en met roerboon wordt 50 mL melkzuur, 25 mL toluen en  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  of tinooctanoaat gedaan (0,5 mol% t.o.v. van de esters). De Dean-Stark set up wordt vooraf gevuld met toluen om te voorkomen dat er geen toluen meer in het reactievat aanwezig is. Het mengsel wordt verwarmd tot reflux waarbij het azeotropisch water-toluën mengsel opgevangen wordt. Het water zakt uit en de toluen loopt terug de reactie kolf in. Schrijf op hoeveel water er opgevangen is, dit is een maat voor conversie. Na verloop van tijd (zelf te bepalen) wordt het toluen afgedampt door de Dean – Stark setup te vervangen door een Claisen destillatie opzet met Liebig koeler en opvangvat (bij voorkeur, indien mogelijk, ook met vacuüm). Als vaste stof post-condensatie nog uitgevoerd wordt, moet er na verwijderen van alle toluen, paratoluëensulfonzuur (0,5 mol%) worden toegevoegd en het mengsel uit de kolf worden gegoten in een aluminium bakje.

### 2.3.3 Vaste stof post-condensatie

Het product wordt gemalen tot een poeder en in een oven (100°C onder vacuüm) gezet om te drogen en te kristalliseren. De vaste stof post condensatie kan je uitvoeren in een oven maar ook in een rotatie filmverdampert.

Oven: Zorg ervoor dat het poeder homogeen verdeeld ligt op de bodem van een aluminium bakje. Zet het poeder met het bakje in de oven en verwarm tot 150°C terwijl er constant vacuüm op de oven staat. Laat dit mengsel een tijdje staan en neem samples op verschillende tijd intervallen (om de dag).

Rotatie film verdampert: Vervang het water bad door een olie bad dat tot 150°C verwarmd kan worden. Stop je poeder in een kolf en koppel deze aan de rotatie film verdampert. Laat het kolfje draaien en laat de opstelling zakken totdat het kolfje in het oliebad hangt.

### 2.3.4 Omzetten van laag molecuul gewicht PLA tot lactide

Indien voorradig, stop het verkregen polymeer in een koude vinger sublimatie glas werk. Verwarm het polymeer tot 200°C – 280°C terwijl er vacuüm op het systeem staat. Laat dit een tijdje staan en het vormen van kristallen op de koude vinger begint zichtbaar te worden. Als er voldoende kristallen zijn gevormd, kan het vacuüm verwijderd worden en het mengsel afgekoeld. Als alles afgekoeld is, kunnen de kristallen van de koude vinger verwijderd worden door deze eraf te krabben of d.m.v. oplossen in ethylacetaat. Hierna kan het opgevangen lactide verder opgezuiverd worden door herkristallisatie uit ethylacetaat.

### 2.3.5 Ring opening polymerisatie van lactide

Lactide kan gepolymeriseerd worden in de smelt of in de oplossing. Voor beide reacties is het principe gelijk, echter in oplosmiddel is de concentratie monomeer lager waardoor de reactie langzamer zal verlopen. Daarnaast bepaald de keuze van het oplosmiddel de maximaal haalbare reactie temperatuur. Het is van belang dat het polymeer goed oplost in het oplosmiddel. De lactide polymerisatie heeft als groot voordeel dat het molecuulgewicht van het PLA te controleren is door de stoichiometrische verhouding van het aantal –OH groepen van de initiator en lactide waarbij bedacht moet worden dat een lactide monomeer twee melkzuur moleculen bevat (als initiator kan een hoogkokend alcohol, diol of een

andere stof met –OH groepen bijvoorbeeld octanol, butaandiol fungeren). Hieronder staat omschreven hoe de berekening, afhankelijk van de gekozen initiator uit te rekenen is:

Indien je PLA wil verkrijgen met een molecuulgewicht van 100.000 en als initiator octanol (Mw:130,23), dan heb je de volgende aanname: molmassa repeterende eenheid PLA is dus melkzuur en is 72,065, 1 g octanol = 7,67 mmol OH. Aantal repeterende eenheden om een molmassa van 100.000 g mol<sup>-1</sup> te behalen (bij 100% conversie)  $100.000/72,065 = 1387$  repeterende eenheden. Dit geeft 7,67 mmol \*1387=10,64 mol repeterende eenheden. 1 lactide molecuul bevat 2 repeterende eenheden dus 5,32 mol lactide is er nodig. Dit komt overeen met 765 gram lactide.

### 2.3.6 Polymerisatie van lactide in oplosmiddel

Kies een geschikt oplosmiddel bij voorkeur met een hoog kookpunt. In een 250 mL 1-hals rondbodem kolf met roerboon en reflux koeler wordt oplosmiddel (100 mL) naar keuze gedaan. Hieraan wordt een vooraf berekende hoeveelheid initiator (in geval van octanol 0,1 g) en 0,1 mol (t.o.v. lactide) tinocanoaat toegevoegd. Het mengsel wordt vooraf verwarmd waarna de gewenste hoeveelheid lactide wordt toegevoegd (in het geval van de voorbeeldberekening 76,5 gram). Hierna wordt het mengsel tot reflux verwarmd. Afhankelijk van het oplosmiddel wordt de reactie voor 24 uur of langer voortgezet. Het mengsel van PLA wordt na vooraf gekozen tijd geprecipiteerd (langzaam uitgestort) in methanol. Na filtratie met een Buchner trechter wordt het PLA gedroogd in een oven bij 40°C.

### 2.3.7 Polymerisatie vanuit de smelt

In een 3-hals kolf van 100 mL met mechanische bovenroerder wordt 76,5 g lactide en 0,1 g octanol toegevoegd. Om verkleuringen te voorkomen wordt zuurstof verwijderd door drie vacuüm-stikstof cycli. Het mengsel wordt verwarmd tot 190°C waarna de katalysator wordt toegevoegd (0,1 mol% tinocanoaat). De reactietemperatuur kan gedurende de reactie sterk oplopen maar zal uiteindelijk weer stabiel worden. Wanneer de viscositeit hoog begint te worden, de motor van de bovenroerder krijgt het zwaarder, wordt er vacuüm op de kolf gezet om niet-gereageerd lactide te verwijderen. Het polymeer wordt verkregen door de kolf uit te gieten in een aluminium bakje.

## 2.4 Analyses

De meest voorkomende methode om de molmassa van een polymeer te bepalen is gelpermeatie chromatografie. Aangezien niet iedere opleiding deze faciliteiten heeft, kan dit ook op alternatieve methoden bepaald worden. In ieder geval kan er een indicatie gevonden worden voor molmassa. Met een Ubbelohde capillaire viscosimeter kan (Kunststof en polymeer chemie, R. van der Laan, 2005, ISBN9789077423059, blz 330) dit bepaald worden. Met deze methode kan  $M_v$  (het viscositeitsgemiddelde molecuul gewicht) bepaald worden.

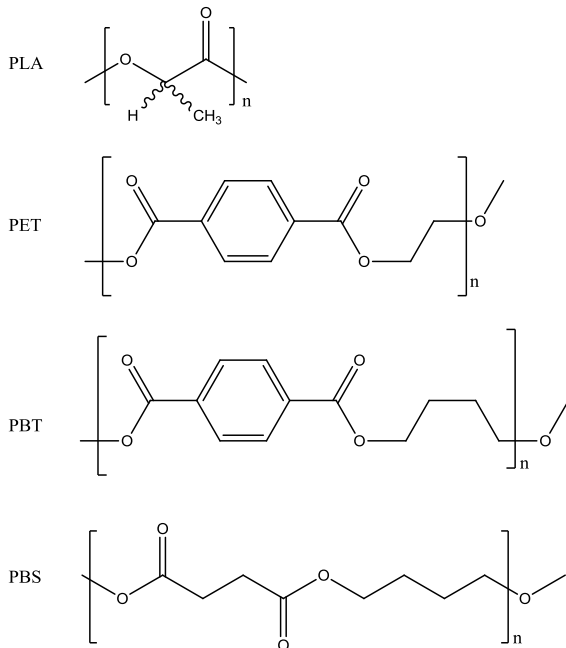
Om een indruk te krijgen van de thermische eigenschappen kunnen de monsters gemeten worden met differential scanning calorimetry (DSC) om de  $T_g$  en indien aanwezig  $T_m$  te bepalen.

## 2.5 Informatie

Additionele informatie voor de docent, je kan de studenten verschillende oplosmiddelen (tolueen, chloroform, dichloormethaan, xyleen THF (is tricky omdat kristallijn PLA hierin niet oplost) etc.) laten gebruiken met ieder een ander kookpunt. Door gedurende de polymerisatie monsters te nemen, kan er iets gezegd worden over de invloed van temperatuur op reactie snelheid. Dit kan bepaald worden door naast lactide en initiator, ook nog een inerte stof toe te voegen die als interne standaard kan dienen voor GC analyses. Het monster wordt dan geprecipiteerd in methanol of een ander slecht oplosmiddel voor PLA. De vloeistof kan geanalyseerd worden d.m.v. GC. De verhouding tussen interne standaard en lactide zal gedurende de polymerisatie veranderen. De snelheid waarmee het lactide weg reageert, is reactie snelheid, kan op deze wijze bepaald worden.

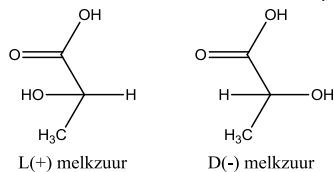
### Antwoorden op de opdrachten:

**Opdracht:** teken de repeterende eenheid van PLA, PET, PBT en PBS?



**Opdracht:** teken de structuur formule van melkzuur. Wat valt je op? Hoe noem je dit?

Melkzuur is een enantiomeer, het kan rechts draaiend zijn (L) en links draaiend (D)



**Opdracht:** Zoek op wat een entanglement is?

Een entanglement is een topologische beperking van de (moleculaire) bewegingsmogelijkheden door andere polymeerketens. Om dit voor te stellen is een bord gekookte spaghetti misschien wel erg illustratief. Het in elkaar haken van de spaghettislierten (polymeermoleculen) is het erg moeilijk om 1 spaghettisliert te isoleren zonder dat er meerdere spaghettislierten ook los van het bord komen. De in elkaar verstrengelde ketens geven de gehele hoeveelheid samenhang. De afstand tussen de verstrengingen wordt bij polymeren de molecuulmassa tussen entanglements genoemd.

**Opdracht:** Zoek op hoe commercieel verkrijgbaar PLA gemaakt wordt? Kan je een reden vinden waarom men deze route toepast?

Melkzuur wordt gepolymeriseerd tot relatief lage molmassa polymelkzuur ( $M_w: 5000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Dit wordt onder vacuüm bij hoge temperatuur omgezet naar lactide (in feite wordt het polymeer gedegradet tot zijn cyclische monomeren). De lactide wordt gebruikt om, geïnitieerd door een hydroxyl-groep bevattend molecuul, te polymeriseren in de smelt (commercieel proces) of in oplossing (in laboratoria of voor speciale toepassingen) tot PLA met een  $M_w$  van 100.000

**Opdracht:** Wat is het verschil in ketenopbouw tussen ring-opening polymerisatie (ROP) en polycondensatie?

ROP: meer volgens het ketengroei (chain growth) mechanisme. Hierdoor is het mogelijk door gebruik te maken van de juiste katalysator, polymeren met een lage polydispersiteit te verkrijgen. In principe is het mogelijk block copolymeren te maken. Hiervoor wordt dan eerst bijvoorbeeld L-lactide gepolymeriseerd

gevolgd door bijvoorbeeld polymerisatie van D-lactide. Op deze manier kan een block copolymeer poly(L-melkzuur-block-D-melkzuur) verkregen worden.

Keten opbouw bij polycondensatie gaat volgens het stap-groei (step growth) mechanisme. Hierbij worden eerst dimeren gevormd. Deze dimeren reageren verder tot tetrameren of met monomeren tot trimeren. Deze stappen blijven zich herhalen zoals: Monomeer + monomeer = dimeer, dimeer + monomeer = trimeer, dimeer + dimeer = tetrameer, trimeer + monomeer = tetrameer, trimeer + dimeer = pentameer, trimeer + trimeer = hexameer etc. Het gevormde product krijgt dus een steeds hogere Mw. Principles of polymerization (4<sup>th</sup> edition) George Odian, 2004, ISBN-13: 978-0471274001, blz 6-7.

**Opdracht:** Zoek uit hoe de molmassa van PET verhoogd wordt industrieel?

Dit vindt plaats door solid state post condensatie. Hierbij wordt het polymeer (glyco als keten uiteinde) na smelt polymerisatie gekristalliseerd waardoor de eindgroepen zich concentreren in de amorfe gebieden. Hierna wordt het polymeer tot 20 à 30°C onder het smeltpunt verwarmd. Door aanleggen van vacuüm, al dan niet met een gas zoals stikstof als drijfgas, worden de reactie producten (het glycol) verwijderd. Door het verwijderen van een glycol molecuul, worden er 2 prepolymeer ketens aan elkaar verbonden en neemt de molmassa dus toe met een factor 2.

**Opdracht:** Waarom is het zo moeilijk om hoge molmassa's te verkrijgen met directe polycondensatie?

Eindgroep concentratie daalt gedurende de polymerisatie, dus de polymerisatie reactie snelheid neemt af maar omdat de reactie bij hoge temperaturen plaats vindt, zal degradatie ook plaats vinden. In feite ontstaat er een evenwicht tussen polymerisatie en polymeerdegradatie.