

ZENON FOLTYNOWICZ, PATRYCJA JAKUBIAK

Akademia Ekonomiczna
Wydział Towaroznawstwa
Al. Niepodległości 10, 60-967 Poznań
e-mail: foltzen@novci1.ae.poznan.pl

Poli(kwas mlekowy) — biodegradowalny polimer otrzymywany z surowców roślinnych

POLYLACTIC ACID — BIODEGRADABLE POLYMER OBTAINED FROM VEGETABLE RESOURCES

Summary — A review concerning general characteristics of polylactic acid (PLA) and methods of its synthesis using renewable vegetable resources. Methods of PLA synthesis either by lactid acid polycondensation or by ring-opening polymerization (ROP) of lactide have been presented. For ROP method the polymerization mechanisms (cationic, anionic and coordinative) have been characterized and the effect of the type of catalyst used on the polymerization course and polymer properties have been detailly described. Preparation of lactide copolymers has been taken into consideration. The process of PLA degradation and directions of PLA applications have been discussed.

Key words: lactid acid polycondensation, ring-opening polymerization of lactides, catalysts, polylactide, degradation, application.

Problemy z zagospodarowywaniem odpadów z tworzyw sztucznych skłoniły badaczy do poszukiwań nowych biodegradowalnych materiałów polimerowych. Materiały takie powinny wykazywać właściwości użytkowe konwencjonalnych tworzyw sztucznych, a jednocześnie ulegać utylizacji w wyniku kompostowania. Cechami tymi charakteryzują się właśnie podatne na działanie mikroorganizmów polimery biodegradowalne ulegające rozkładowi na drodze przemian biochemicznych.

Na świecie dokonał się znaczny postęp w dziedzinie produkcji materiałów biodegradowalnych nowej generacji, a wiele ich rodzajów produkuje się już na skalę przemysłową zarówno z surowców naturalnych, jak i petrochemicznych. Z ekologicznego punktu widzenia szczególnie pożądane są biopolimery uzyskiwane z odnawialnych źródeł naturalnych; poli(kwas mlekowy) stanowi właśnie ich przykład.

METODY OTRZYMYWANIA POLI(KWASU MLEKOWEGO)

Poli(kwas mlekowy) (PLA) jest całkowicie biodegradowalnym alifatycznym poliestrem liniowym, otrzymywanym głównie z kwasu mlekowego (α -hydroksypropionowego) dwiema metodami, mianowicie [1]:

- polikondensacji kwasu mlekowego,
- polimeryzacji z otwarciem pierścienia cyklicznego laktydu (*Ring-Opening Polymerization* — ROP) [2, 3].

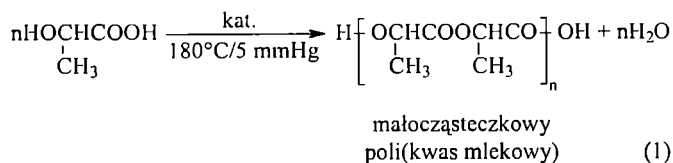
Kwas mlekowy to słaby, rozpuszczalny w wodzie kwas organiczny zawierający asymetryczny atom węgla i w związku z tym występujący w dwóch czynnych optycznie odmianach — enancjomeru L(+) prawoskrętnego lub D(-) lewoskrętnego [4]. Uzyskuje się go na drodze syntezy chemicznej — katalitycznej addycji cyjanowodoru do aldehydu octowego [5] lub w wyniku fermentacji mlekowej węglowodanów (np. skrobi) wywołanej działaniem bakterii *Lactobacillus*. Ze względu na wykorzystywanie odnawialnych surowców roślinnych, istotne znaczenie ma druga z wymienionych metod.

Polikondensacja kwasu mlekowego

Metoda bezpośredniej polikondensacji jest wprawdzie mniej kosztowna niż ROP, ale prowadzi do otrzymywania PLA o małym ciężarze cząsteczkowym (10 000—20 000) [4], charakteryzującego się gorszymi właściwościami mechanicznymi; może on zawierać monomery lub inne substancje o małym ciężarze cząsteczkowym [6]. Ponadto w procesie tym trudniej jest wytwarzać kopolimery i wpływać na zróżnicowanie ciężaru cząsteczkowego homopolimerów [7]. W wielu ośrodkach naukowych pracuje się nad uzyskaniem PLA o dużym ciężarze cząsteczkowym w procesie bezpośredniej polikondensacji.

Prace badawcze w tym zakresie z sukcesem zakończyli Soo Kim i Young Kim [8], otrzymując polimer

o $M = 67\ 000$ i strukturze gwiaździstej. Stosowali oni przy tym tritlenek antymonu jako katalizator i dipenterytryt jako czynnik rozgałęziający. W wyniku polikondensacji samego kwasu mlekowego — również katalizo-



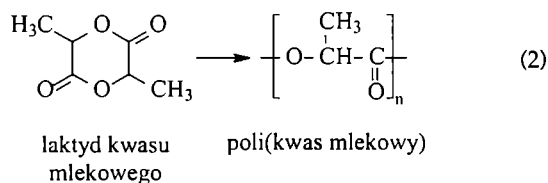
wanej przez Sb_2O_3 w temp. 180°C i pod zmniejszonym ciśnieniem ($5\ \text{mmHg} = \text{ok. } 0,8\ \text{kPa}$) — powstaje małowcząsteczkowy polimer [równanie (1)].

Polimeryzacja z otwarciem pierścienia laktydu

Polimeryzacja z otwarciem pierścienia laktydu (ROP) prowadzi do uzyskania polimeru o dużym ciężarze cząsteczkowym ($\geq 50\ 000$) i dobrych właściwościach mechanicznych [4].

Skrót PLA oznaczający poli(kwas mlekowy) często zastępuje się określeniem polilaktyd.

Powstawanie PLA z laktydu w określonych warunkach temperatury, ciśnienia oraz w obecności odpowiedniego katalizatora ilustruje równanie (2) [9].



W laktydzie, tak jak w kwasie mlekowym, występuje asymetryczny atom węgla, zatem w zależności od rodzaju użytego enancjomeru kwasu mlekowego może powstać L(-)-laktyd, D(+)-laktyd lub DL-laktyd — racemiczna mieszanina izomerów L(-) i D(+). Postać *mezo* laktydu jest zbudowana z dimerów L(-) i D(+). W wyniku polimeryzacji odpowiedniego laktydu otrzymujemy poli(L-laktyd), poli(D-laktyd) lub poli(D,L-laktyd) [10]. Jak wynika z równania (2), polilaktyd jest alifatycznym liniowym poliestrem; ma on charakter termoplastu, jest biodegradowalny i całkowicie biodegradowalny [4, 11].

Poli(L-laktyd) (L-PLA) to substancja krystaliczna (stopień krystaliczności 35%) o temperaturze topnienia (T_m) w zakresie $170\text{—}180^\circ\text{C}$ i temperaturze zeszklenia (T_g) ok. 65°C . Jego gęstość wynosi $1,2\text{—}1,3\ \text{g}/\text{cm}^3$, wytrzymałość na rozciąganie $60\ \text{MPa}$, a wydłużenie przy zerwaniu 3%. Jest materiałem sztywnym i kruchym, zbliżonym pod względem właściwości mechanicznych do polistyrenu; rozpuszcza się w CHCl_3 , CH_2Cl_2 , DMSO [7, 10].

Ze względu na niewielki ($>1\%$) udział D-laktydu w wytwarzanym przemysłowo laktydzie, poli(D-lak-

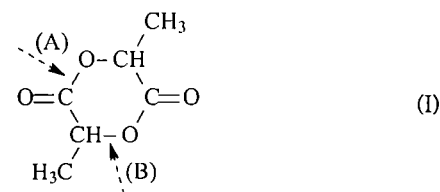
tyd) (D-PLA) nie został uwzględniony w niniejszym opracowaniu.

Poli(D,L-laktyd) (D,L-PLA) stanowi amorficzny, przezroczysty materiał o temperaturze topnienia ok. 126°C , temperaturze zeszklenia ok. 57°C oraz gęstości $1,2\text{—}1,3\ \text{g}/\text{cm}^3$. Rozpuszcza się w tych samych rozpuszczalnikach co L-PLA i dodatkowo jeszcze w THF. Amorficzność D,L-PLA powoduje, iż ma on gorszą wytrzymałość mechaniczną niż L-PLA, ale jednocześnie szybciej ulega degradacji.

Racemat L-PLA i D-PLA jest substancją krystaliczną o temperaturze topnienia wynoszącej ok. 230°C [4, 7, 10].

Proces ROP laktydu może przebiegać według trzech mechanizmów różniących się miejscem otwarcia pierścienia w zależności od zastosowanego katalizatora [7]. Rozerwaniu może ulegać wiązanie pomiędzy:

— tlenem a węglem grupy acylowej [wiązanie A we wzorze (I)],



— tlenem a węglem grupy alkilowej [wiązanie B we wzorze (I)].

Mechanizm anionowy

Polimeryzacja przebiegająca według mechanizmu anionowego wiąże się z pękaniem wiązania A. Inicjatorami są tu alkoholany metali alkalicznych lub butylolit. Na etapie propagacji następuje atak anionu rosnącego łańcucha na acylowo-tlenowe wiązanie monomeru. Pomimo, że etap ten nie powoduje racemizacji, to deprotonizacja monomeru przez inicjator lub aktywny koniec łańcucha wywołuje jednak częściową racemizację. Poza tym deprotonizacja z udziałem rosnącego łańcucha wiąże się z przeniesieniem łańcucha na monomer i silnie ogranicza ciężar cząsteczkowy polimeru [7].

Jedliński i Wałach [11] stwierdzili, że zastosowanie jako katalizatora polimeryzacji anionowej alkoholu potasu (CH_3OK) prowadzi do polilaktydu o zadowalających właściwościach oraz stosunkowo wąskim rozkładzie ciężaru cząsteczkowego. Poza tym proces polimeryzacji z udziałem CH_3OK przebiega szybko, z dobrą wydajnością i niedużym udziałem niepożądanych reakcji racemizacji i transestryfikacji [11].

Mechanizm kationowy

Polimeryzacja przebiegająca według mechanizmu kationowego obejmuje pęknięcie wiązania B. Proces ten wiąże się z dużym ryzykiem racemizacji, ponieważ każdy etap propagacji łańcucha polimeru obejmuje podstawienie w centrum chiralnym. Stopień racemizacji rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Ze względu na fakt, że w procesie tym trudno jest otrzymać polimery o dużym

ciężarze cząsteczkowym, metoda ta nie jest rozpo-
wszechniona [7].

Mechanizm koordynacyjny

Mechanizm koordynacyjny polimeryzacji laktydu polega na spowodowanym oddziaływaniem inicjatora rozpadzie wiązania acylowo-tlenowego monomeru i następnym łączeniu laktydu oraz inicjatora. Najbardziej efektywnymi katalizatorami tego typu reakcji są alkoholany lub karboksylany zawierające bądź wiązania kowalencyjne pomiędzy atomami metalu i tlenu, bądź wolne orbitale p lub d [7].

Najczęściej stosowane katalizatory to alkoholany glinu, cynku, tytanu, cyny(IV) oraz karboksylany cyny(II) i antymonu. Polimeryzacja przebiegająca według omawianego typu mechanizmu prowadzi do polilaktydów o dużym ciężarze cząsteczkowym, a ponadto w wyniku doboru stosunku molowego monomer:inicjator umożliwia regulowanie wartości M oraz pozwala na syntezę rozmaitych kopoliestrów [7].

Wyróżnia się dwa typy katalizatorów powodujących koordynacyjny mechanizm polimeryzacji laktydów.

Katalizatorami pierwszego typu są alkoholany cynku lub glinu, powstałe w wyniku reakcji alkoholi lub fenoli z etanolami tych metali. Zastosowanie takich inicjatorów prowadzi do otrzymania polilaktydów zawierających w łańcuchu odpowiednie grupy estrowe [7].

Oktanian cyny, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, jest najbardziej znanym katalizatorem drugiego typu. $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ stanowi silny kwas Lewisa, który tworzy kompleksy z alkoholami z wykorzystaniem grup OH rosnącego łańcucha polilaktydu. Taki kompleks może z kolei reagować z pierścieniem monomerycznego laktydu w wyniku rozerwania wiązania acylowo-tlenowego, podobnie jak na etapie propagacji łańcucha wobec katalizatorów pierwszego typu. Cechą charakterystyczną polimeryzacji pod wpływem tego katalizatora jest fakt, że oba substraty reakcji stanowią ligandy związane z atomem cyny, a w reakcji nie bierze udziału wiązanie kowalencyjne pomiędzy atomami metalu i tlenu [7].

Oktanian cyny umożliwia otrzymywanie polilaktydów o dużym ciężarze cząsteczkowym. Dotychczasowe doniesienia literaturowe dotyczyły wprawdzie badań, w których zastosowanie $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ odnosiło się do polimeryzacji w masie [12, 13], najnowsze dane dowodzą jednak, iż oktanian cyny jest również skutecznym katalizatorem polimeryzacji w roztworze, umożliwiającą otrzymywanie kopolimerów o wąskim rozkładzie ciężaru cząsteczkowego. Jest to spowodowane hamowaniem reakcji transestryfikacji w wyniku niskiej temperatury procesu polimeryzacji w roztworze [14].

Istotny wkład w wyjaśnienie kinetyki i mechanizmu procesu ROP laktydu wniosły badania Dudy i Penczka. Przedstawili oni m.in. parametry termodynamiczne polimeryzacji L-laktydu w 1,4-dioksanie w niskiej temperaturze [15]. Wykazali również, że powszechnym zjawiskiem towarzyszącym ROP laktonów i laktydów ini-

cjowanej alkoholami metali jest agregacja centrów aktywnych. Reaktywność zagregowanych i niezagregowanych związków pośrednich znacznie się różni, co w konsekwencji wpływa na kinetykę całego procesu polimeryzacji [16]. Prace tych autorów przyczyniły się także do wyjaśnienia mechanizmu polimeryzacji cyklicznych estrów inicjowanej $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ [17].

Różne katalizatory ROP laktydów

Kontrolowanie parametrów syntezy pozwala na otrzymywanie polilaktydów różniących się ciężarami cząsteczkowymi i właściwościami. Opracowano dotychczas szereg metod otrzymywania PLA przy użyciu wielu rodzajów katalizatorów, zmieniając też stosunek molowy monomer:inicjator, czas i temperaturę reakcji oraz stosując jako materiał wyjściowy odpowiedni izomer laktydu.

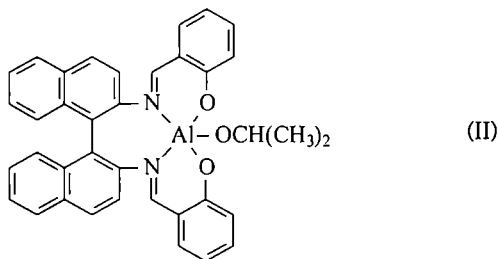
Początkowo jako katalizatory ROP laktydu używano tlenków metali, np. ZnO , SnO i PbO , a także SnCl_4 oraz ZnCl_2 [9]. Późniejsze badania przyniosły odkrycie wspomnianego już bardziej skutecznego katalizatora — $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, zaakceptowanego przez FDA (*Food and Drug Administration* — Federalny Urząd Kontroli Jakości Żywności i Leków) jako dodatek do produktów spożywczych [12]. Zastosowanie jako katalizatora $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ wraz z trifenylfosfiną $[\text{P}(\text{Ph})_3]$ spowodowało szybszy przebieg polimeryzacji, a także umożliwiło uzyskanie PLA o dużym ciężarze cząsteczkowym i wąskim jego rozkładzie. Wprowadzenie $\text{P}(\text{Ph})_3$ nie wywiera przy tym niekorzystnego wpływu na stabilność termiczną polilaktydu [18] oraz opóźnia pojawienie się niepożądanego efektu rozgałęzienia łańcucha [6].

Oktanian cyny, kowalencyjnie związany z łańcuchem polimeru, w wielu przypadkach jest trudno z niego usuwalny. Zjawisko to jest zwłaszcza niepożądane w zastosowaniach medycznych, gdzie zarówno polimer, jak i produkty jego degradacji łącznie z pozostałościami inicjatora, powinny być nietoksyczne. Stolt i Södergard [19] proponują jako alternatywę $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ sole kwasów monokarboksylowych żelaza(II). W swoich badaniach dowodzą oni, że efektywnymi katalizatorami polimeryzacji laktydu mogą być sole żelaza i kwasów octowego, izomasłowego oraz trifluorooctowego. Ich udział w reakcji ROP prowadzi do otrzymania polilaktydu o dużym ciężarze cząsteczkowym i niskim stopniu krystaliczności.

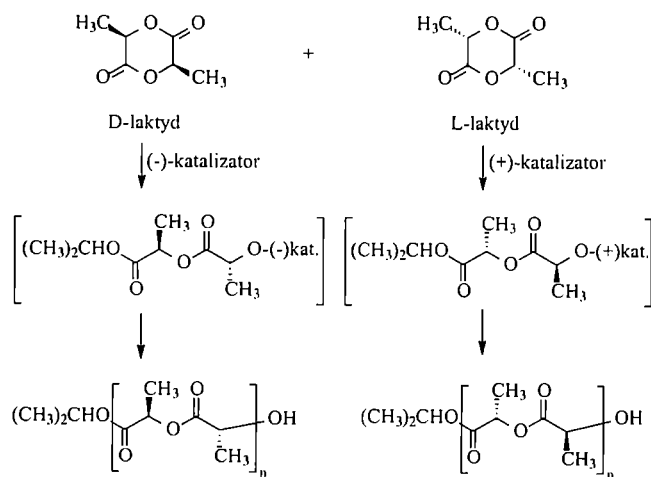
Przełomem w badaniach nad syntezą polilaktydów było zastosowanie jako katalizatora chiralnego kompleksu zasady Schiffa z glinem w celu przeprowadzenia stereoselektywnej polimeryzacji. Spassky i wsp. [20] z racemicznego (D,L)-laktydu otrzymali polimer z udziałem 88% D-enancjomeru o strukturze izotaktycznej i temperaturze topnienia 142°C .

Ważne osiągnięcie na drodze rozwoju biopolimerów stanowiło odkrycie amerykańskich naukowców Bakera i Smitha [21], którzy opracowali metodę otrzymywania krystalicznego, stereoregularnego PLA z mieszaniny

cyklicznych dimerów D- i L-laktydu. Proces ROP prowadzono w obecności racemicznego katalizatora — mieszaniny (+) i (-) kompleksów chiralnej zasady Schiffa z glinem [wzór (II)] [21].



Dzięki swej budowie, racemiczny katalizator działa dwukierunkowo, mianowicie postać (+) inicjuje tylko polimeryzację L-laktydu wchodzącego w skład mieszaniny reakcyjnej, zaś postać (-) — wyłącznie polimeryzację D-laktydu. Produkt reakcji stanowi więc mieszaninę łańcuchów L- i D-polimeru [schemat (A)] [22, 23]. Łańcuchy te o budowie izotaktycznej krystalizują równo-



Schemat A

ześnie z wytworzeniem stereokompleksu, który nadaje materiałowi wysoki stopień krystaliczności. W rezultacie powstają stereoregularne łańcuchy PLA, który odznacza się dużo lepszymi właściwościami fizycznymi niż polilaktydy o nieuporządkowanej konfiguracji; ma on m.in. wyższą temperaturę topnienia ($T_m = 230^\circ\text{C}$) od np. poli(L-PLA) [21].

Coates i Ovitt [24] opracowali metodę uzyskiwania syndiotaktycznego polilaktydu z *mezo*-laktydu przy użyciu katalizatora będącego (-)-izomerem kompleksu chiralnej zasady Schiffa z glinem bądź itrem. Ze względu na stereoregularność, polimer ten jest krystaliczny, a jego temperatura topnienia wynosi 152°C [24].

Jako katalizatory polimeryzacji laktydu mogą być stosowane również związki ziem rzadkich. Deng i Yuan [25] badali efektywność fenolowych kompleksów ziem

rzadkich w polimeryzacji w masie i w roztworze. Stosowali związki itru $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Y}]$, neodymu $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Nd}]$ i samaru $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sm}]$. Najbardziej efektywnym katalizatorem polimeryzacji w masie okazał się $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Nd}$, który umożliwia otrzymanie z dobrą wydajnością PLA o dużym ciężarze cząsteczkowym. Odnotowano również istotny wpływ warunków reakcji (stosunek molowy monomer:inicjator, temperatura, czas) na wydajność procesu i ciężar cząsteczkowy produktu końcowego. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem wartości stosunku molowego monomeru do inicjatora rośnie ciężar cząsteczkowy polilaktydu, ale jednocześnie maleje wydajność. W miarę przedłużania czasu reakcji (do 3 h) wydajność wzrasta, natomiast po upływie tego czasu powoli zaczyna maleć, podobnie jak i ciężar cząsteczkowy polimeru. Taki sam efekt wpływu warunków reakcji na wydajność i ciężar cząsteczkowy stwierdzono w przypadku polimeryzacji w roztworze, przy czym wydajność tego procesu jest wyraźnie mniejsza niż polimeryzacji w masie [25].

KOPOLIMERY KWASU MLEKOWEGO

W celu modyfikacji właściwości mechanicznych PLA można wykorzystać proces kopolimeryzacji. Jednym z najbardziej rozpowszechnionych jest kopolimer laktyd/glikolid. Powstały w ten sposób poli(laktyd-*ko*-glikolid) (PLGA) jest materiałem amorficznym, całkowicie biodegradowalnym, nadającym się do kompostowania oraz biozgodnym.

Zmianę właściwości PLA — od kruchego termoplastu do polimeru elastomerycznego — można uzyskać w wyniku kopolimeryzacji laktydu z kaprolaktonem wobec oktanianu cyny [26] lub związku glinoorganicznego $(\text{AlEt}_2\text{OEt})$ [27]. Utworzony kopolimer jest amorficzny i całkowicie biodegradowalny.

DEGRADACJA POLI(KWASU MLEKOWEGO)

Aktualny stan wiedzy pozwala na stwierdzenie, że proces degradacji PLA przebiega, przynajmniej początkowo, na drodze hydrolizy i nie jest katalizowany enzymatycznie. Jednakże w przypadku implantów biomedycznych wykonanych na podstawie PLA, degradacja może obejmować również proces fagocytozy (pobierania drobnych cząstek na zasadzie inwaginacji, czyli wpuklania się błony komórkowej [28]), przede wszystkim podczas ostatniej fazy, gdy implant ulegnie już rozproszeniu na niewielkie fragmenty.

Na pierwszym etapie czysto hydrolytycznej degradacji PLA ma miejsce przenikanie wody w głąb struktury amorficznej polimeru. Następnie rozpadowi ulegają wiązania estrowe łańcucha, w wyniku czego powstają rozpuszczalne w wodzie oligomery i kwas mlekowy. Na kolejnym etapie mikroorganizmy stosunkowo szybko przekształcają te związki na wodę, dwutlenek węgla i biomasę. Należy podkreślić, że szybkość degradacji za-

leży zarówno od wielu parametrów charakteryzujących polimer, mianowicie ciężaru cząsteczkowego i jego rozkładu, udziału fazy krystalicznej, powierzchni właściwej, porowatości, jak i od warunków otoczenia (pH, temperatura) [4].

Na podstawie badań biodegradowalności przeprowadzonych zgodnie z normą ASTM 5338, w ciągu 60 dób kontrolowanego kompostowania PLA wykazuje 100-proc. degradowalność [27].

KIERUNKI ZASTOSOWAŃ POLI(KWASU MLEKOWEGO)

Właściwości mechaniczne polilaktydu zbliżone do niektórych typowych właściwości polimerów termoplastycznych w połączeniu z biogodnością i biodegradowalnością stwarzają możliwość wykorzystania tego materiału do różnych specyficznych zastosowań.

Jednym z pierwszych kierunków zastosowań PLA była medycyna. Już w latach 70. prowadzono badania nad degradacją PLA *in vivo* i możliwością wykorzystania go w leczeniu ludzi. Poli(kwas mlekowy) oraz jego biodegradowalne kopolimery laktyd/kwas glikolowy początkowo stosowano jako materiał do produkcji resorbowlanych nici chirurgicznych, np. „Vicryl”, „Polysorb” [10]. Kopolimer ten wykorzystywano ponadto do produkcji implantów i kapsulek służących do kontrolowanego uwalniania leków. Sam PLA może być również stosowany do produkcji nośników leków o kontrolowanym działaniu, które umożliwiają uwalnianie lekarstwa w ciągu określonego czasu, w pożądanej dawce [29]. Z polilaktydu o odpowiedniej wytrzymałości otrzymywano też ortopedyczne śruby („BioScrew”, „Sysorb”) oraz druty (PL-FIX) wspomagające leczenie urazów kości [10]. Jednym z najnowszych zastosowań PLA są wykonane z niego i kopolimerów laktyd/ ϵ -kaprolakton błony do leczenia rozległych ran (np. pooparzeniowych). Taki przezroczysty i resorbowlany opatrunek stanowi barierę dla bakterii i przyspiesza proces gojenia [7].

Z włókien na podstawie poli(kwasu mlekowego) produkuje się maski chirurgiczne, opatrunki, kompresy, odzież dla personelu medycznego, tkaniny będące wyposażeniem stołu operacyjnego. Poza tym z PLA wytwarza się środki higieny osobistej, np. pieluchy, chusteczki higieniczne lub waciki kosmetyczne [4].

Biodegradowalność i dobra wytrzymałość PLA, porównywalna z wytrzymałością polistyrenu, predestynują polilaktyd do wykorzystania jako materiał opakowaniowy. Przetwarza się go także na włókna, folie orientowane i giętkie metodą rozdmuchiwania lub wylewania, używa do powlekania papieru oraz formowania wtryskowego. Folie orientowane wykonane z PLA mogą służyć do produkcji etykiet i taśm, natomiast z folii giętkich wytwarza się opakowania żywności, torby na odpady, a z folii wykonanych metodą wylewania — tacki. Przetwarzanie PLA metodami wytłaczania z rozdmuchiowaniem i formowania wtryskowego pozwala na wykorzystanie go do produkcji butelek na napoje oraz innych opa-

kowań żywności i pojemników o sztywnych ściankach. Z kolei ze spienionego PLA produkuje się tacki wykorzystywane do pakowania żywności lub materiał wypełniający opakowania transportowe [4].

Jak już wspomnieliśmy poli(kwas mlekowy) może być również stosowany do powlekania papieru. Charakteryzuje się on lepszą adhezją niż powszechnie używany do tego celu polietylen. Powierzchnia z PLA lepiej też nadaje się do drukowania, jest gładka, błyszcząca i nie wymaga wcześniejszej modyfikacji, jak ma to miejsce w przypadku PE; ponadto proces wytłaczania można przeprowadzać w niższej temperaturze. PLA nie utrudnia również recyklingu tego papieru [4].

Kolejnym sektorem, w którym materiały wykonane z polilaktydu znajdują zastosowanie, jest rolnictwo i ogrodnictwo. Folie z PLA wspomagają tu uprawę warzyw bez dodatkowego używania pestycydów i herbicydów, stwarzają bowiem odpowiedni mikroklimat przyspieszając dzięki temu ich wzrost. Zabezpieczają je także przed mrozem, gradem oraz szkodnikami i umożliwiają jednocześnie swobodną cyrkulację powietrza, a również przenikanie wody opadowej. Folie z PLA nie wymagają kłopotliwego usuwania, albowiem w ciągu 50 dób, w wyniku procesów hydrolizy, PLA degraduje do oligomerów kwasu mlekowego, które przenikają do gleby i następnie zostają przekształcone w H₂O, CO₂ i humus. Sektor rolniczy jest również zainteresowany wykorzystaniem PLA do kontrolowanego uwalniania pestycydów lub herbicydów [4].

W związku z wysoką ceną, wynoszącą nawet 12,5 USD/kg [29], wykorzystanie poli(kwasu mlekowego) jest jednak ograniczone. Obejmuje głównie medycynę i farmację, na potrzeby których w niewielkich ilościach wytwarza się produkty wysokiej jakości. Rozszerzenie dziedzin zastosowania jest uwarunkowane obniżeniem ceny polimeru. Szacowany popyt na PLA w roku 2002 ma wynosić 70 000 ton, jednakże wówczas cena PLA powinna spaść do ok. 4 USD/kg [4]. W produkcję poli(kwasu mlekowego) jest zaangażowanych wiele firm na świecie, a najważniejsze z nich zostały przedstawione w tabeli 1.

T a b e l a 1. Firmy produkujące kwas mlekowy i oparte na nim produkty [4]

T a b l e 1. Companies producing lactid acid and its derivatives [4]

Producent	Kwas mlekowy	Laktyd	Poli-laktyd
Galactic Laboratories, Belgia	+	+	+
Purac, Holandia	+	+	+
Boehringer Ingelheim, Niemcy	—	+	+
Phusis, Francja	—	+	+
Dai-Nippon Chemicals, Japonia	—	—	+
Mitsui Chemicals, Japonia	—	—	+
Shimadzu Corp., Japonia	—	—	+
Neste Oy, Finlandia	—	—	+
Hycail, Holandia	—	—	+
Cargill Dow Polymers, USA	+	—	+
Akwawit, Polska	+	—	—

Jedną z największych firm produkujących poli(kwas mlekowy) jest firma Cargill Dow Polymers, będąca spółką typu *joint venture* dwóch amerykańskich firm: Cargill (potentata w zakresie przetwórstwa płodów rolnych) i Dow (producenta polimerów). Firma Cargill wniosła do spółki opracowaną przez siebie technologię wytwarzania polilaktydu, sprzedawanego pod nazwą handlową „EcoPLA” oraz zapewniła dostawę tanich surowców do produkcji kwasu mlekowego. Udział firmy Dow to doświadczenie w zakresie chemii, marketingu i zastosowań polimerów. Pracująca obecnie instalacja PLA firmy Cargill ma zdolność produkcyjną 4000 t/r. [30, 31]. Do końca 2001 roku spółka Cargill Dow Polymers miała oddać do eksploatacji instalację o zdolności produkcyjnej 136 000 t/r. [32] polimeru o nazwie handlowej „NatureWorks™ PLA”. Charakteryzuje się on m.in. dobrą przezroczystością oraz zdolnością do zachowania skręceń i zgięć, co jest ważne w przemyśle opakowań cukierków i innych produktów spożywczych. Poza tym nadaje się do wyrobu włókien naturalnych, konkurujących z nylonem pod względem wytrzymałości oraz właściwości przetwórczych włókna [33]. Surowcem do produkcji polilaktydu jest skrobia kukurydziana, którą poddaje się fermentacji w procesie chronionym patentem, otrzymując w ten sposób kwas mlekowy. W dalszych procesach jest on przetwarzany do laktydu, a następnie, w obecności katalizatora metalicznego — do polilaktydu [32].

Interesujące właściwości materiałów polimerowych wykonanych na podstawie PLA i szerokie obszary ich zastosowania sprawiają, że są one w stanie konkurować z tradycyjnymi tworzywami termoplastycznymi. Warunkiem wzrostu zapotrzebowania na tego rodzaju nowe materiały jest jednak duża skala ich produkcji i cena zbliżona do cen konwencjonalnych polimerów. Produkcję PLA można więc uważać za opłacalną jedynie w przypadku dostępności taniego źródła kwasu mlekowego.

LITERATURA

- Jacobsen S., Fritz H. G., Degee P., Dubois Ph., Jérôme R.: *Macromol. Symp.* 2000, **153**, 261.
- Duda A.: *Polimery* 2002, **47**, 469.
- Słomkowski S., Sosnowski G., Gadzinowski M.: *Polimery* 2002, **47**, 485.
- Bogaert J. Ch., Coszach P.: *Macromol. Symp.* 2000, **153**, 287.
- Żakowska H.: II Konferencja Naukowo-Szkoleniowa „Opakowania a ochrona środowiska”, Poznań, 13—14 września 1998 r.
- Jacobsen S., Fritz H. G., Degee P., Jérôme R.: *Polymer* 2000, **41**, 3395.
- Kricheldorf H. R., Kreiser-Saunders I.: *Macromol. Symp.* 1996, **103**, 85.
- Kim S. H., Kim Y. H.: *Macromol. Symp.* 1999, **144**, 277.
- Kulkarni R. K., Pani K. C., Neuman C.: *Arch. Surg.* 1996, **93**, 839.
- Domb A. J., Kost J., Wiseman D. M.: „Handbook of Biodegradable Polymers”, Harwood Academic Publishers, Amsterdam 1997, str. 4, 16.
- Jedliński Z., Wałach W.: *Makromol. Chem.* 1991, **192**, 2051.
- Witzke D. R., Narayan R.: *Macromolecules* 1997, **30**, 7075.
- Leenslag J. W., Pennings A. J.: *Makromol. Chem.* 1987, **188**, 1809.
- Kubies D., Rypáček F., Kovárová J.: *Biomat.* 2000, **21**, 529.
- Duda A., Penczek S.: *Macromolecules* 1990, **23**, 1636.
- Duda A., Penczek S.: *Macromolecules* 1994, **27**, 4867.
- Kowalski A., Duda A., Penczek S.: *Macromol. Rapid Commun.* 1998, **19**, 567.
- Degee P., Dubois Ph., Jacobsen S., Fritz H. G., Jérôme R.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed.* 1999, **37**, 2413.
- Stolt M., Södergard A.: *Macromolecules* 1999, **32**, 6412.
- Spassky N., Wisniewski M., Pluta Ch.: *Macromol. Chem. Phys.* 1996, **197**, 2627.
- Radano Ch. P., Baker G. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 2000, **122**, 1552.
- Stinson S.: *Chem. Eng. News* 2000, **9**, nr 78, 14.
- Anonim: *Przem. Chem.* 2000, **9**, 321.
- Ovitt T. M., Coates G. W.: *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 4072.
- Deng X., Yuan M., Li X., Xiong C.: *Eur. Polym. J.* 2000, **36**, 1151.
- Perego G., Cella G. D., Aldini N. N.: *Biomat.* 1994, **3**, 189.
- Bero M., Kasperczyk J., Adamus G.: *Makromol. Chem.* 1993, **194**, 907.
- Woźny A., Michejda J., Ratajczak L.: „Podstawy biologii komórki roślinnej”, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2001, str. 31.
- Ikada Y., Tsuji H.: *Macromol. Rapid Commun.* 2000, **21**, 117.
- Anonim: *Chem. Eng. News* 1997, **48**, nr 75, 7.
- Anonim: *Chem. Eng. News* 1997, **49**, nr 75, 14.
- Anonim: *Chem. Eng. News* 2000, **3**, nr 78, 13.
- Gerngross T. U., Slater S.: *Świat Nauki* 2000, **11**, 57.

Otrzymano 15 X 2001 r.