

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

SYNTÉZA EMULZNÍCH POLYMERŮ NA BÁZI POLYVINYLACETÁTU A D-GLUKOSY A HODNOCENÍ JEJICH BIOLOGICKÉ ROZLOŽITELNOSTI

KATEŘINA PUKOVÁ^a, JANA MACHOTOVÁ^b,
PETR MIKULÁŠEK^a a IVA CHARAMZOVÁ^b

^a Ústav environmentálního a chemického inženýrství,

^b Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek,
Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice,
Studentská 573, 532 10 Pardubice
katerina.pukova@student.upce.cz

Došlo 2.5.18, přijato 28.5.18.

Klíčová slova: polyvinylacetát, D-glukosa, latex,
biologická rozložitelnost

Úvod

V současnosti narůstá spotřeba veškerého polymerního materiálu, a proto je kladen důraz na použití ekologických surovin, ale stejně tak i na recyklovatelnost a biologickou rozložitelnost výsledných polymerních produktů. Biologicky rozložitelné polymery lze dělit na základě jejich původu na přírodní nebo syntetické; obě tyto skupiny dále dělíme na hydrofilní polymery (polyvinylalkohol) a hydrofóbní polymery (polyhydroxybutyrát)¹. Existuje obecná shoda, že hydrolyzované polymery jsou biologicky snáze odbouratelné než nehydrolyzované díky rozdílu v degračních procesech a mechanismech uvolňování živin².

Polyvinylacetátové vodné disperze se konvenčně využívají převážně k lepení dřevěných³, papírových a textilních materiálů, ale také jako pojiva nátěrových hmot, tmelů a nástřikových hmot. U tradičních lepidel (na bázi polyvinylacetátu, kopolymerů styren-butadienových kaučuků, popř. akrylátů) využívaných k lepení papíru však vzniká problém s recyklací takto lepených odpadních papírů kvůli přítomnosti lepivých sloučenin. Když je odpadní papír obsahující lepidlo defibrován, zbytky lepidla jsou rozloženy na částice o velikosti 50 až 500 μm. Tyto částice v recyklovaném papíru snižují jeho kvalitu a způsobují také výpadky papírenského stroje. Pro čištění papírenských strojů se používají rozpouštědla, která jsou nebezpečná pro životní prostředí⁴.

Tato práce je zaměřena na syntézu vodných polymerních disperzí (tzv. latexů) na bázi polyvinylacetátu (PVAc)

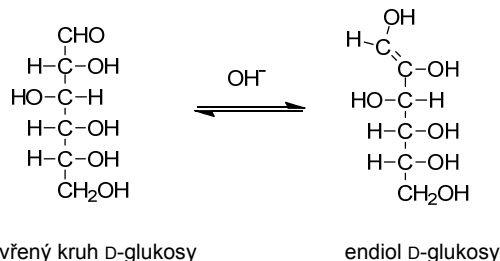
(cit.⁵) a D-glukosy metodou emulzní polymerace a hodnocení biologické rozložitelnosti výsledných polymerů pomocí stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSK) a biologické spotřeby kyslíku po dobu 5 dní (BSK₅)^{6,7}.

Syntéza latexů byla provedena emulzní polymerací vedenou v alkalickém vodném roztoku D-glukosy⁸. Je známo, že v alkalickém prostředí cukry přecházejí do endiolové formy (obr. 1)^{9,10}, která je díky přítomnosti dvojné vazby schopna se účastnit radikálové polymerace. Během polymerace vinylacetátu však zároveň dochází i k alkalické hydrolyze acetylových skupin vedoucí ke vzniku vinylalkoholových jednotek v PVAc řetězci, což předurčuje biologickou rozložitelnost a rozpustnost výsledného polymeru ve vodě¹¹. Schématické znázornění polymerního řetězce nesoucího jednotky vinylacetátu, vinylalkoholu a D-glukosy je uvedeno na obr. 2.

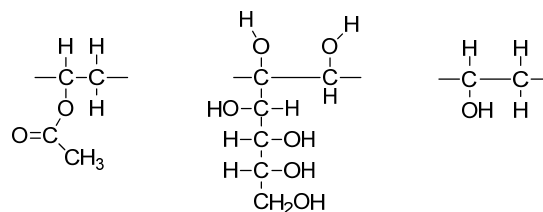
Experimentální část

Syntéza latexů

Hlavním monomerem pro přípravu vodných polymerních disperzí byl vinylacetát od Sigma-Aldrich, s.r.o. Polyvinylalkohol, komerčně dostupný jako Mowiol 4-88 (Sigma-Aldrich, s.r.o.), byl použit jako ochranný koloid¹². Bezvodá D-glukosa od společnosti Lach-Ner s.r.o. sloužila



Obr. 1. Schéma tvorby endiolové formy D-glukosy



Obr. 2. Začlenění molekuly D-glukosy do polymerního řetězce tvořeného vinylacetátovými a vinylalkoholovými jednotkami

Tabulka I

Navážky D-glukosy a její zastoupení vzhledem k vinylacetátu

Vzorek	D-glukosa [g]	D-glukosa [hm.%]
AcD 0	0,0	0
AcD 10	6,6	10
AcD 25	16,5	25
AcD 50	33	50
AcD 100	66	100

jako komponent pro zvýšení biodegradace a biokompatibility. K úpravě pH během polymerace byl použit uhličitán sodný od Lach-Ner s.r.o.

Latexy byly připravovány v inertní atmosféře dusíku v 700ml skleněném míchaném reaktoru při polymerační teplotě 50 °C. Násada reaktoru byla tvořena 0,4 g 30% vodného roztoku peroxidu vodíku, 2,5 g uhličitánu sodného, 10 g polyvinylalkoholu a proměnným množstvím D-glukosy (tab. I), vše bylo rozpuštěno ve 150 g vody. Po zahřátí reaktoru na polymerační teplotu byla do reaktoru dávkována vodná monomerní emulze sestávající ze 150 g vody, 0,4 g peroxidu vodíku a 66 g vinylacetátu rychlostí přibližně 1,5 ml min⁻¹. Po dokončení dávkování emulze monomerů probíhala polymerace po dobu 5 h při pH 8–9, které bylo regulováno průběžným dávkováním 20% vodného roztoku uhličitánu sodného do reaktoru. Obsah sušiny latexů činil přibližně 40 hm.%.

Charakterizace vodných polymerních disperzí

Pomocí rotačního viskozimetru Brookfield model LVDVE 230 (Brookfield Engineering Laboratories, USA) byla stanovena viskozita latexů. Minimální filmotvorná teplota (MFFT) byla naměřena na přístroji MFFT-60 (Rhopoint Instruments, UK) v souladu s normou ISO 2115. Dále byla u polymeru stanovena rozpustnost ve vodě při teplotě 20 °C.

Pro potvrzení přítomnosti kovalentně vázaných D-glukosových jednotek v polymerním řetězci byla použita FTIR na zařízení FT-IR Nicolet iS50 (Thermo Scientific, USA). Měření proběhlo v rozsahu vlnových délek 4000 až 500 cm⁻¹ (32 skenů ve spektru) se spektrálním rozlišením 2 cm⁻¹. Před analýzou byly vzorky vysráženy v kyselině octové a opakovaně promyty destilovanou vodou, aby bylo zajištěno odseparování ochranného koloidu a případně nezreagovaných molekul D-glukosy. Stanovení obsahu D-glukosy zabudované v polymerním řetězci bylo provedeno pomocí integrace pásu hydroxylových skupin (3297 cm⁻¹) pomocí dvoubodové pomocné přímky (baseline). Získaná plocha pásu byla srovnána s plochou pásu alifatických uhlovodíků (2915 cm⁻¹), vyhodnocenou totožným způsobem.

Pro stanovení CHSK a BSK₅ byly vzorky připraveny odlitím latexu do silikonové formy a tělíska byla ponechá-

na vysychat při laboratorní teplotě po dobu 7 dnů. Byly připraveny vodné roztoky o přibližné koncentraci 0,15 g l⁻¹. Paralelně byly hodnoceny i roztoky PVA a D-glukosy také o přibližné koncentraci 0,15 g l⁻¹. Vzorky byly podrobeny testu CHSK, který proběhl dichromanovou metodou v kyvetovém testu LCI 500 od firmy Hach Lange s.r.o. v rozsahu měření 0–150 mg l⁻¹ O₂ dle ISO 15705. Testování BSK₅ bylo prováděno kyvetovým testem LCK 555 od společnosti Hach Lange s.r.o. v rozsahu měření 4–1650 mg l⁻¹ O₂ dle normy EN 1899-1. Test CHSK byl vyhodnocen spektrofotometricky na přístroji UV/VIS DR 6000 (Hach Lange s.r.o) měřením absorbance při 440 nm a test BSK₅ při 620 nm.

Výsledky a diskuse

Disperze kopolymeru vinylacetátu a D-glukosy s proměnlivým složením obsahovaly nízké množství koagulátu (0,4 až 2 %), což je tuhý polymerní podíl disperze, který se během polymerace srazí. Všechny syntetizované latexy vykazovaly hodnoty MFFT blízké 0 °C, což svědčí o dobrých filmotvorných vlastnostech. Tento jev lze vysvětlit přítomností nízkomolekulárních polymerních frakcí, které plastifikují polymer ve fázi koalescence latexových částic. Hodnoty viskozity u polymerních disperzí se se vzrůstajícím množstvím D-glukosy příliš nemění, jak lze posoudit v tab. II. Avšak rozpustnost polymerních materiálů ve vodě s rostoucím obsahem cukerných molekul v polymerním systému stoupá; tento nárůst lze připisovat většímu množství hydroxylových skupin v řetězci.

Test CHSK stanovuje obsah biologicky odbouratelných i neodbouratelných organických sloučenin, zatímco test BSK₅ vyhodnocuje pouze biologicky rozložitelnou frakci¹³. Bylo stanoveno kritérium pro hodnocení biologické rozložitelnosti organických kontaminantů v odpadních vodách za použití poměru BSK₅ / CHSK (cit.¹⁴). Vyšší hodnota poměru znamená snadnější biologickou rozložitelnost. Kritérium rozděluje organické kontaminanty do čtyř tříd: snadno biologicky odbouratelné (> 0,4), biologicky odbouratelné (0,3–0,4), méně biologicky odbouratelné (0,2 až 0,3) a špatně biologicky odbouratelné (< 0,2). Jak lze

Tabulka II

Výsledné vlastnosti polymerních disperzí na bázi polyvinylacetátu a D-glukosy

Vzorek	MFFT [°C]	Viskozita [mPa/s]	Rozpustnost při 20 °C [g/100 ml H ₂ O]
AcD 0	1,3	12,4	1,9
AcD 10	0,9	13,7	3,2
AcD 25	0,4	14,6	3,5
AcD 50	0,2	14,3	3,9
AcD 100	0,9	15,2	4,1

Tabulka III
Výsledné hodnoty biologické rozložitelnosti latexů na bázi polyvinylacetátu a D-glukosy

Vzorek	CHSK [mg l ⁻¹]	BSK ₅ [mg l ⁻¹]	BSK ₅ / CHSK
AcD 0	163,0	45	0,28
AcD 10	169,7	84	0,49
AcD 25	179,0	75	0,42
AcD 50	186,0	79	0,42
AcD 100	178,0	90	0,51
D-glukosa	45,9	77	1,68
PVA	101,0	10	0,09

vyčíst z tab. III, latexy se zabudovanými molekulami D-glukosy vykazují výrazně vyšší biologickou rozložitelnost oproti koloidnímu roztoku PVA. U všech syntetizovaných disperzí byl stanoven poměr BSK₅ / CHSK nad hodnotou 0,4, lze tedy očekávat rychlou a snadnou biologickou rozložitelnost. Dále se ukázalo, že s rostoucím podílem D-glukosy v polymerním systému se poměr BSK₅/CHSK výrazně nemění. Poměr srovnávacího roztoku D-glukosy vyšel dle předpokladů několikanásobně vyšší nežli u testovaných vzorků.

Infračervené spektrum vzorku polyvinylacetátu obsahujícího D-glukosu potvrdilo předpokládanou strukturu polymerního řetězce. Přítomnost vinylacetátových stavebních jednotek v polymerním řetězci je potvrzena pásem

valenční vibrace vazby C=O s maximem kolem vlnočtu 1723 cm⁻¹, ale také pásem valenční vibrace skupiny C–O s maximem okolo 1224 cm⁻¹ (cit.¹⁵). Vinylalkoholové jednotky se ve spektru projevily nejen pásem valenční vibrace skupiny O–H s maximem kolem 3297 cm⁻¹, ale také pásem rovinné deformační vibrace v oblasti nízkých vlnočtů s maximem okolo 880 cm⁻¹. Zdvojení pásu v důsledku vibrační interakce je pro PVA charakteristické¹⁶. Především bylo důležité prokázat zabudování cukerných jednotek do polymerního řetězce. Po navázání D-glukosy do řetězce ztrácí molekula pro ni typickou poloacetátovou vazbu (C–O–C). Pokud předpokládáme, že při polymeraci s proměnným množstvím D-glukosy vždy vzniká polymer s obdobným stupněm alkalické hydrolyzy acetylových skupin, pak nárůst intenzity valenčního pásu vazby O–H by měl vypovídat o přítomnosti O–H skupin pocházejících z cukerných jednotek. Přítomnost navázané D-glukosy byla tedy stanovena měřením plochy pásu valenční vibrace skupiny O–H s maximem 3297 cm⁻¹, která by se měla zvyšovat se vzrůstajícím podílem zabudované D-glukosy v řetězci. Tento předpoklad byl potvrzen vyhodnocením změřených infračervených spekter různě modifikovaného základního polymeru. Pro zjednodušení bylo zvoleno vyhodnocení pomocí poměrů ploch vybraných pásů. Z poměrů mezi plochou pásu valenční vibrace skupin O–H a plochou pásu valenční vibrace alifatických uhlodíků s maximem vlnočtu okolo 2915 cm⁻¹ vyplývá, že s rostoucím množstvím D-glukosy v latexu se tento poměr zvyšuje. Pro potvrzení byl sledován i poměr plochy pásu valenční vibrace vazby C=O s maximem kolem vlnočtu 1723 cm⁻¹ ku ploše pásu valenční vibrace vazby C–H,

Tabulka IV
Vyhodnocení infračervených spekter

Vzorek	Pás valenční vibrace	Body pomocné přímky [cm ⁻¹]		Plocha	Poměr plochy pásů $\nu(\text{O-H})/\nu(\text{C-H})$	Poměr plochy pásů $\nu(\text{C=O})/\nu(\text{C-H})$
		počáteční	konečný			
AcD 0	$\nu(\text{O-H})$	3645	3082	6,39	4,1	12,7
	$\nu(\text{C-H})$	3013	2848	1,54		
	$\nu(\text{C=O})$	1792	1617	19,58		
AcD 10	$\nu(\text{O-H})$	3627	3091	6,12	4,6	12,3
	$\nu(\text{C-H})$	3008	2882	1,34		
	$\nu(\text{C=O})$	1805	1630	16,45		
AcD 25	$\nu(\text{O-H})$	3588	2986	6,13	4,9	10,9
	$\nu(\text{C-H})$	3009	2886	1,25		
	$\nu(\text{C=O})$	1783	1644	13,67		
AcD 50	$\nu(\text{O-H})$	3629	3039	5,88	5,6	9,9
	$\nu(\text{C-H})$	3007	2828	1,05		
	$\nu(\text{C=O})$	1857	1614	10,49		
AcD 100	$\nu(\text{O-H})$	3692	3047	17,14	7,9	6,7
	$\nu(\text{C-H})$	3008	2873	2,17		
	$\nu(\text{C=O})$	1783	1591	14,57		

který se s rostoucí koncentrací D-glukosy v polymeru naopak snižuje. To je pravděpodobně zapříčiněno zvýšením podílu C–H vazeb přítomných ve struktuře polymerního řetězce v podobě uhlovodíkových (C4) postranních skupin po navázání cukerných jednotek. Vyhodnocení infračervených spekter vzorků s rozdílným obsahem cukerných jednotek v polymerním řetězci je zaznamenáno v tab. IV.

Závěr

Latexy na bázi kopolymeru vinylacetátu a D-glukosy byly připraveny emulzní polymerací jako materiály, od kterých lze očekávat ekologickou nezávadnost a rychlejší biologický rozklad výsledných produktů. Předpoklad zvýšené biodegradability byl potvrzen testy BSK₅ a CHSK. Polymerní disperze obsahující D-glukosu vykazovaly výrazně vyšší biologickou odbouratelnost nežli PVA, který je ze své povahy hydrolyzovaného hydrofilního polymeru považován za plně biologicky odbouratelný polymer. Pomocí FTIR bylo prokázáno kovalentní navázání D-glukosy do polymerního řetězce. Využití latexů je vhodné především v oblasti lepidel na papír, ale také v odvětví enkapsulace hnojiv s řízeným uvolňováním.

Autoři děkují za finanční podporu fondu Univerzity Pardubice SGS_FCHT_2018_003.

Seznam použitých zkratk

BSK ₅	biologická spotřeba kyslíku za pět dnů
CHSK	chemická spotřeba kyslíku
DLS	dynamický rozptyl světla
MFFT	minimální filmotvorná teplota
PVA	polyvinylalkohol
PVAc	polyvinylacetát

LITERATURA

1. Csáki K. F., Nagy M., Csemesz F.: *Langmuir* 21, 761 (2005).
2. Azeem B., Kushaari K., Man Z. B., Basit A., Than T. H.: *J. Controlled Release* 181, 11 (2014).
3. Minelga D., Ukvalbergienė K., Baltrušaitis A., Balčiūnas G.: *Mater. Sci.* 19, 164 (2013).
4. Blaney C. A., Hossain S. U.: *ChemTech* 27, 48 (1997).
5. Chern Ch. S., v knize: *Principles and Applications of Emulsion Polymerization*. J. Wiley, New York 2008.
6. Takasu A., Baba M., Hirabayashi T.: *Macromol. Biosci.* 8, 193 (2008).
7. Herkommerová K., Pichová I.: *Chem. Listy* 111, 798 (2017).
8. Gonzalez G. S. M., Dimonie V.L., Sudol E. D., Yue H. J., Klein A., El-Aasser M.S.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 34, 849 (1996).
9. Isbell H. S., Frush H. L., Wade C. W. R., Hunter C. E.: *Carbohydr. Res.* 9, 163 (1969).
10. De Wit C., Kieboom A. P. G., Van Bekkum H.: *Carbohydr. Res.* 74, 157 (1979).
11. Sakai K., Hamada N., Watanabe Y.: *Agric. Biol. Chem.* 50, 989 (1986).
12. Okubo M., v knize: *Polymer Particles* (Abe A., Albertsson A.-C., Duncan R., Dušek K., De Jeu W. H., ed.), kap. 3. Springer, Berlin 2005.
13. Kumar A., Dhall P., Kumar R.: *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 64, 197 (2010).
14. Zhu Z., Qiao Z., Zhang Z., Hong L., Wang, T.: *Text. Res. J.* 82, 889 (2012).
15. Horák M., Papoušek D., v knize: *Infračervená spektra a struktura molekul*, Československá akademie věd, Praha 1976.
16. Krimm S., Liang C. Y., Sutherland G. B. B. M.: *J. Chem. Phys.* 25, 549 (1956).

K. Puková^a, J. Machotová^b, P. Mikulášek^a, and I. Charamzová^b (^a *Institute of Environmental and Chemical Engineering, University of Pardubice*, ^b *Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials, University of Pardubice*): **Synthesis of Emulsion Polymers Based on Polyvinyl Acetate and D-Glucose and Evaluation of Their Biodegradability**

The paper deals with the synthesis of aqueous polymer dispersions based on polyvinyl acetate and D-glucose by emulsion polymerization and with the evaluation of the aerobic biodegradability of the prepared polymers in waste water by means of biochemical oxygen demand for 5 days (BOD₅) and chemical oxygen demand (COD). The resulting BOD₅ to COD ratio was used to evaluate the biodegradability rate which was shown to be significantly superior to conventional polyvinyl alcohol. Using FTIR, the covalent attachment of D-glucose molecules to the polymeric chain has been confirmed. These latexes can be used in the field of controlled release fertilizer encapsulation or as ecological paper adhesives with subsequent biological degradation.

Keywords: polyvinyl acetate, D-glucose, latex, biological degradability