

# Zastosowanie odpadów z przemysłu mleczarskiego do produkcji polimerów biodegradowalnych

Sławomir MAŚLANKA\*, Maria SIOŁEK, Łukasz HAMRYSZAK, Dawid ŁOPOT – Glokor Sp. z o.o., Gliwice

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2014, 68, 8.

## Wstęp

We współczesnej gospodarce światowej coraz większą rolę odgrywają innowacyjne technologie służące zagospodarowaniu uciążliwych produktów odpadowych. Jednym z tego rodzaju produktów jest serwatka, której roczna produkcja w Polsce wynosi 2–3 mln m<sup>3</sup>. Około 65–90% odpadu pochodzącego z produkcji serów i twarogów, to serwatka będąca nietrwałą, szybko psującą się zielonkawą cieczą o charakterystycznym, nieprzyjemnym i uciążliwym zapachu [1]. Odpad ten może być wykorzystany do prowadzenia procesu fermentacji mlekowej, dzięki zawartości cukru – laktozy, która przy udziale bakterii mlekowych z rodzaju *Lactobacillus*, *Lactococcus* i *Leuconostoc* jest przekształcana do kwasu mlekowego, a ten służy do produkcji biodegradowanych homopolimerów i kopolimerów. Poli(kwas mlekowy) oraz jego kopolimery posiadają liczne zastosowania w wielu dziedzinach życia, m.in. w medycynie oraz do produkcji jednorazowych opakowań [2]. Poli(kwas mlekowy) (PLA) stanowi aż 40% wytwarzanych polimerów biodegradowalnych [3]. Ponadto odpadowa serwatka może stanowić bezpośredni substrat do otrzymywania żywic oraz polimerów kazeinowych. Otrzymywanie polimerów na bazie modyfikowanej kazeiny polega przede wszystkim na reakcji szczepienia kazeiny kwasem akrylowym oraz jego pochodnymi, przykładowo akrylanem etylu. Inicjatorami reakcji są nadtlarki organiczne, np. nadtlarek benzoilu [4]. Spośród najbardziej znanych zastosowań kazeiny, można wyróżnić wytwarzanie galalitu – plastycznej masy sieciowanej formaliną, wykorzystywanej w przemyśle galanteryjnym oraz do produkcji sztucznych włókien o nazwie Lanital na drodze reakcji kazeiny z rozcieńczonym roztworem wodorotlenku sodu. Kazeina może być również stosowana jako spoiwo farb wodnych, składnik tworzyw powłokowych oraz służyć jako substancja przydatna w lakierowaniu skóry, albo składnik zapraw tynkowych [5].

## Światowa produkcja i zastosowanie PLA

Obecność w strukturze PLA wiązania estrowego determinuje jego dużą elastyczność pozwalając na rozkład w różnych warunkach pH do nietoksycznych związków. Tym samym PLA, oraz jego kopolimery, stanowią jeden z najbardziej popularnych materiałów biodegradowalnych, przyjaznych środowisku naturalnemu. Przewiduje się, że światowa produkcja tworzyw tego polimeru w 2020 r. wyniesie 800–950 tys. t/r. Obecnie zdolność produkcyjna instalacji przemysłowych przekracza 180 tys. t/r. Największym światowym producentem PLA jest firma NatureWork – działająca w USA i Tajlandii. NatureWork wytwarza aż 140 tys. t. PLA rocznie, co stanowi 78% światowej zdolności produkcyjnej tego polimeru [6]. Rewolucja w aplikacji PLA rozpoczęła się w latach 70 XX w., kiedy to w Stanach Zjednoczonych Agencja Żywności i Leków zatwierdziła jej wykorzystanie do celów medycznych i spożywczych. Od tego momentu polimery bazujące na PLA są szeroko wykorzystywane, m.in. do produkcji nici chirurgicznych, zacisków, płytek

kostnych, sztucznej skóry, a także stanowią doskonałe nośniki leków w układach o kontrolowanym uwalnianiu. PLA wykorzystuje się również do produkcji masek chirurgicznych, opatrunków, kompresów, odzieży dla personelu medycznego, pieluch, chusteczek higienicznych i wacików kosmetycznych [7–9]. W ciągu ostatnich lat, ze względu na wzrastający rozwój inżynierii tkankowej, PLA oraz jego kopolimery znalazły szerokie zastosowanie jako rusztowania w hodowli tkanek [6, 10, 11]. Polimery kwasu mlekowego, oraz jego kopolimery, są alternatywą dla masowo produkowanych opakowań z polimerów syntetycznych, głównie pochodnych przerobu ropy naftowej, które cechuje duża trwałość i praktycznie znikoma degradacja w środowisku naturalnym [12, 13].

## Właściwości fizyczne PLA i kopolimerów

Spośród licznej grupy polimerów biodegradowalnych, najbardziej poznanych i zbadanych jest PLA o kruchości i sztywności zbliżonej do polistyrenu. Jego odporność na działanie tłuszczów i olejów jest podobna do PET [3]. Komercyjnie dostępny PLA występuje w postaci mieszaniny enancjomerów optycznych D i L [14]. Wiele istotnych właściwości fizycznych PLA podyktowanych jest stosunkiem i sekwencjami rozmieszczenia enancjomerów optycznych D i L w jego strukturze. Poli(kwas mlekowy) może zawierać w swojej budowie fazę krystaliczną lub amorficzną (bezpostaciową), albo w różnych proporcjach obie fazy – w zależności od struktury stereochemicznej. Strukturę amorficzną PLA uzyskuje się poprzez polimeryzację obu enancjomerów kwasu mlekowego. Powstały polimer ulega degradacji znacznie szybciej niż ten składający się tylko z izomeru D- lub L- kwasu mlekowego. Ponadto struktura amorficzna zapewnia lepszą penetrację przestrzeni międzycząsteczkowej przez wodę. Właściwość ta pozwala na zastosowanie PLA do produkcji nici resorbowalnych. Liniowy izomer optyczny L-PLA znacznie szybciej ulega degradacji wraz ze spadkiem masy cząsteczkowej, natomiast rozkład rozgałęzionego PLA nie zależy od jego masy cząsteczkowej. Dowiedziono, że zawartość powyżej 90% enancjomeru optycznego L w strukturze PLA, pozwala na otrzymanie polimeru o właściwościach krystalicznych, a przy zawartościach niższych – o właściwościach amorficznych. Na podstawie badań stwierdzono, że wraz ze spadkiem zawartości enancjomeru L, obserwuje się spadek temperatury płynięcia (T<sub>p</sub>), temperatury zeszklenia (T<sub>g</sub>) oraz spadek krystaliczności [12]. Znajomość wartości T<sub>g</sub> dla PLA determinuje jego potencjalne zastosowanie w skali komercyjnej. Wartość T<sub>g</sub> dla enancjomerów D-PLA i L-PLA wynosi 52–65°C przy średniej masie cząsteczkowej przekraczającej 25000 Da, natomiast T<sub>m</sub> mieści się w przedziale 170–180°C [3, 15]. Mieszanina racemiczna D,L-PLA wykazuje temperaturę zeszklenia równą 57°C, a jej T<sub>m</sub> jest wyższa niż w przypadku poszczególnych izomerów D- i L-PLA, w tym przypadku mieszanina D,L-PLA może w wyższych temperaturach przejść w strukturę krystaliczną i osiągnąć temperaturę topnienia T<sub>m</sub> = 230°C. Na podstawie przeprowadzonych badań rozpuszczalności stwierdzono, że PLA jest rozpuszczalny zarówno w polarnych jak i niepolarnych rozpuszczalnikach, np. w benzenie, THF, DMSO, acetonitrylu, dioksanie [16].

Autor do korespondencji:

Dr n. chem. Sławomir MAŚLANKA, e-mail: alchemik74@wp.pl

## Metody otrzymywania PLA

Poli(kwas mlekowy) otrzymuje się na drodze pośredniej polimeryzacji z laktydem jako przejściowym substratem, czyli polimeryzacji z otwarciem pierścienia (ROP – *Ring Opening Polymerization*) oraz w wyniku polimeryzacji bezpośredniej, prosto z kwasu mlekowego z pominięciem etapów przejściowych [14]. Na drodze polimeryzacji pośredniej uzyskuje się PLA o dużej masie cząsteczkowej; jest to metoda dwuetapowa, która w pierwszej kolejności polega na syntezie laktydu, czyli dimeru kwasu mlekowego. Laktyd jest cyklicznym diestrem kwasu mlekowego, który powstaje w wyniku kondensacji dwóch cząsteczek tego kwasu. Syntezę laktydu jako pierwszy opisał Pelouze w 1845 r. [17]. Zaobserwował, że w trakcie kondensacji kwasu mlekowego powstaje, oprócz prepolimeru kwasu mlekowego, również cykliczny dimer – laktyd. Obecnie ROP jest najczęściej stosowaną metodą w przemyśle. Jest to proces złożony, wymagający kilku etapów oczyszczania laktydu, co powoduje wzrost ceny PLA w stosunku do polimerów syntetycznych. Polimeryzacja z otwarciem pierścienia może być prowadzona w roztworze, w masie, w stopie i suspensji. Mechanizm reakcji tej polimeryzacji może być kationowy, anionowy, koordynacji lub rodnikowy [18]. Poli(kwas mlekowy) może być również otrzymywany na drodze polimeryzacji bezpośredniej. Metodę tę można podzielić na trzy zasadnicze etapy: a) usunięcie wody (zateżenie kwasu mlekowego), b) prepolimeryzację, czyli otrzymanie oligomeru kwasu mlekowego, c) polikondensację w masie, uzyskanie polimeru o dużej masie cząsteczkowej. Pierwszy etap ma na celu głównie usunięcie wody z układu, przy czym już w tym stadium możliwe jest tworzenie się małych ilości oligomerów kwasu mlekowego. W drugim etapie kwas mlekowy przekształcany jest w PLA o niskiej masie cząsteczkowej lub w oligomer kwasu mlekowego. Ze względu na niską lepkość mieszaniny reakcyjnej, zawartość wody w układzie nie wpływa na etap otrzymywania prepolimeru, natomiast istotny wpływ ma zastosowany katalizator [19]. W trzecim etapie powstanie polimeru zależy przede wszystkim od ilości wody obecnej w mieszaninie reakcyjnej. Chcąc zwiększyć szybkość reakcji polikondensacji i przeciwdziałać transestryfikacji, należy powstającą wodę usunąć całkowicie z układu reakcyjnego. PLA otrzymany przez polikondensację ma niższą masę cząsteczkową, gorsze właściwości mechaniczne i przez to znajduje ograniczone zastosowanie. Bezpośrednia polikondensacja z kwasu mlekowego pozwala w większości przypadków na uzyskanie niskich oraz średnich mas cząsteczkowych ( $M_w$ ), nieprzekraczających 20000 Da. Kokugan i współpracownicy przeprowadzili reakcję bezkatalizacyjnej polikondensacji w warunkach próżni, w temp. 200°C przez 89 godzin, i otrzymali polimer o masie cząsteczkowej równej 90000 Da (w odniesieniu do polistyrenu jako wzorca rozpuszczonego w chloroformie w temp. 40°C), przy wydajności PLA rzędu 52–75% [20]. W innych pracach przedstawiono wpływ różnego rodzaju katalizatorów na warunki bezpośredniej polikondensacji kwasu mlekowego. Zespoły Lei i Moon zastosowały w swoich badaniach binarny układ katalizator-aktywator do otrzymania izomeru L-PLA. W roli katalizatora użyto dwuwodny chlorek cyny oraz bezwodnik bursztynowy, bądź alkoholany metali/półmetali, tj. glin, tytan, itr, krzem i german lub kwas p-toluenosulfonowy stanowiące aktywator katalizatora cynowego. Dodatek tego ostatniego pozwolił na uzyskanie L-PLA z wydajnością do 80% i  $M_w = 40000\text{--}500000$  Da po 5–15 h reakcji w warunkach próżni w temp. 180°C [21 ÷ 23]. Zespół Ajioki opisał w swoich pracach badania na katalizatorach zawierających cynę, z którymi prowadzono reakcję w organicznych rozpuszczalnikach w warunkach próżni, temp. 130°C tworząc PLA o  $M_w = 300000$  Da (w odniesieniu do wzorca polistyrenu w chloroformie w 40°C) [24]. Yoon i współpracownicy dokonali syntezy L-PLA o średniej masie cząsteczkowej  $M_w = 130000$  Da (wzorec polistyrenowy) na katalizatorze butanolanie tytanu(IV) skracając czas reakcji do 7 h,

a ponadto prowadzono polimeryzację w masie [25]. Nowatorskim rozwiązaniem było zastosowanie do syntezy PLA lipaz jako biokatalizatorów polimeryzacji. Zaletą tego procesu jest niska temp. 60°C, natomiast wadą, długi czas trwania reakcji sięgający 96 godzin, oraz bardzo niska masa cząsteczkowa otrzymanego polimeru nieprzekraczająca 2000 Da [6, 26, 27]. Natomiast na drodze polimeryzacji pośredniej otrzymuje się polimer o znacznie większej masie cząsteczkowej (powyżej 50000 Da) oraz o nieporównywalnie lepszych właściwościach mechanicznych, wyższej temperaturze zeszklenia i topnienia. W literaturze przedstawiono wiele związków chemicznych stosowanych jako inicjatory otwarcia pierścienia laktydu bazujące na metalach, tj. ołów, cynk, żelazo, glin, itr, bizmut, miedzi, wapń, tworzące związki kompleksowe, alkoholany, octany [8, 28 ÷ 31].

## Kopolimery PLA – właściwości fizyczne

W celu poprawy właściwości PLA – sztywności, przepuszczalności, krystaliczności oraz stabilności termicznej – oraz poszerzenia jego aplikacji, tworzy się kopolimery (szczepione, blokowe) lub dokonuje się zmian w jego architekturze molekularnej (polimery gwieździste, hiperrozgałęzione). Można również tworzyć modyfikować grupy funkcyjne w cząsteczce polimeru, bądź tworzyć blendy poprzez mieszanie z innymi polimerami [12]. Kopolimery powstają poprzez łączenie kwasu mlekowego lub laktydy, m.in. z kwasem glikolowym, poli(etylenoglikolem) (PEG), (R)- $\beta$ -butyrolaktonem (BL),  $\delta$ -walerolaktonem (VL),  $\epsilon$ -kaprolaktonem, pochodnymi styrenu [18]. W wyniku połączenia laktydu z poliglikolidami (PGA) powstaje kopolimer wykazujący mniejszą krystaliczność oraz temperaturę mięknienia ( $T_m$ ) niż PLA i PGA [5]. Dodatek  $\epsilon$ -kaprolaktanu do mieszaniny kopolimerów utworzonych z laktydu i kwasu glikolowego, powoduje wydłużenie czasu degradacji do kilku lat. Wraz ze wzrostem stężenia  $\epsilon$ -kaprolaktanu i kwasu glikolowego w układzie mieszaniny, zwiększa się wartości temperatury zeszklenia ( $T_g$ ) [5]. Wyższa zawartość  $\epsilon$ -kaprolaktanu powoduje również wzrost elastyczności, kosztem zmniejszenia ciągliwości. Wartości otrzymanych średnich mas cząsteczkowych PLA-co-GA w zależności od metody prowadzenia kopolimeryzacji są rzędu 50000–160000 Da, przy  $T_g = 55^\circ\text{C}$  [12]. Ajioka i współpracownicy badali różnice w właściwościach termicznych kopolimerów wytworzonych bezpośrednio z kwasu mlekowego oraz z laktydu. Uzyskano kopolimery z kwasem glikolowym (kwasem hydroksooctowym), kwasem 6-hydroksoheksanowym i  $\epsilon$ -kaprolaktonem. Temperatura topnienia kopolimeru otrzymanego w wyniku otwarcia pierścienia laktydu w reakcji z kwasem glikolowym wynosiła 145°C, a tym samym  $T_m$  była wyższa o 10°C w porównaniu z kopolimerem uzyskanym bezpośrednio z kwasu mlekowego. Temperatury zeszklenia uzyskanych kopolimerów były porównywalne, zarówno dla procesu bezpośredniej kopolimeryzacji jak i procesu otwarcia pierścienia laktydu z kwasem glikolowym. Inaczej sytuacja przedstawiała się w przypadku kopolimerów PLA z kwasem 6-hydroksoheksanowym, którego różnica  $T_g$  wynosiła 10°C dla kopolimeru otrzymanego poprzez otwarcie pierścienia laktydu. Kopolimery PLA z kwasem 6-hydroksoheksanowym są amorficzne [32]. W celu poprawy hydrofilowości kopolimeru opartego na kwasie mlekowym dokonuje się modyfikacji poprzez reakcję kopolimeryzacji z poli(etylenoglikolem). Powstałe w ten sposób połączenie pozwala na stworzenie materiału polimerowego, który jest nietoksyczny oraz wykazuje wysoką biokompatybilność [7]. Innym sposobem modyfikacji PLA jest tworzenie blend. Przykładem jest uzyskany materiał w oparciu o dekstran, charakteryzujący się znacznie lepszym powinowactwem do komórek oraz hydrofobowością w porównaniu do czystego PLA [33]. Kolejnym sposobem modyfikacji jest szczepienie grup funkcyjnych, przykładem jest połączenie grup funkcyjnych kwasu mlekowego z losowo wybranymi grupami aminowymi chitozanu.

Otrzymany produkt jest znacznie mniej krystaliczny niż czysty chitozan, ze względu na zaburzenie regularności jego struktury, tym samym następuje poprawa jego właściwości fizycznych pod kątem zastosowań m.in. jako nośników leków [5].

#### Badania własne:

W dotychczasowych badaniach własnych, prowadzonych w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007–2013 realizowanego przez GLOKOR Sp. z o.o., można wyróżnić cztery etapy. Pierwszy etap badań polegał na otrzymaniu na drodze fermentacji mlekowej, kwasu mlekowego z laktozy zawartej w serwatce kwaśnej. Serwatka taka, w przeciwieństwie do serwatki słodkiej (która może być np. wykorzystana jako pasza), charakteryzuje się wyższym udziałem kwasu mlekowego, rzędu 0,7%. Drugi etap badań, w którym przyjęto za cel sprawdzenie i zoptymalizowanie efektywności procesu fermentacji mlekowej laktozy zawartej w serwatce poprodukcyjnej przy udziale bakterii z rodzaju *Lactobacillus*. Optymalizacja polegała na doborze określonego składu pożywek, temperatury i długość procesu fermentacji. W wyniku przeprowadzonych prac zwiększono w serwatce pofermentacyjnej zawartość kwasu mlekowego do 4%. Po opracowaniu procesu fermentacji, otrzymany kwas mlekowy był filtrowany i kierowany do trzeciego etapu badań, czyli zateżnienia kwasu mlekowego w procesie membranowym. W procesach tych uzyskano stężenia kwasu na poziomie kilkudziesięciu procent (35–55%). W czwartym etapie kwas ten był wykorzystywany do otrzymania PLA oraz jego kopolimerów z zastosowaniem katalizatorów metaloorganicznych na bazie cynku (Zn), cyny (Sn) oraz cyrkonu (Zr). Na tym etapie prace badawcze są w trakcie realizacji. Badania są ukierunkowane na uzyskanie optymalnego układu katalitycznego oraz optymalnych warunków prowadzenia reakcji polimeryzacji.

#### Podsumowanie

W niniejszej publikacji dokonano przeglądu literaturowego stwierdzając, że PLA i jego kopolimery stanowią doskonały polimer biodegradowalny, który ma szansę znaleźć zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, m.in. do produkcji biodegradowalnych butelek i opakowań jednorazowego użytku, resorbowalnych nici chirurgicznych i implantów dentystycznych. Szacuje się, że PLA w najbliższych latach może zastąpić uciążliwe, ze względu na niebiodegradowalność, poliolefiny i inne polimery pochodzące z surowców nieodnawialnych. Dlatego światowa produkcja PLA ma tendencję wzrostową. Omawiane w artykule procesy polimeryzacji kwasu mlekowego są nadal nowym zagadnieniem, które wymaga prowadzenia dalszych prac badawczych zmierzających do optymalizacji procesów otrzymywania PLA.

#### Literatura

- Pluta A., Kratochwil A., Domańska E.: *Porównanie otrzymywania i zagospodarowania serwatki podpuszczkowej i kwasowej w aspekcie ochrony środowiska.*, Przegląd Mleczarski 2002, **10**, 448–452.
- Steinbuechel A., Doi Y. *Biopolymers*, Vol. Polyesters III. *Applications and commercial products*, Wiley-VCH, Weinheim (Niemcy) 2002.
- Gołębiewski J., Gibas E., Malinowski R.: *Wybrane polimery biodegradowalne – otrzymywanie, właściwości, zastosowanie.*, Polimery 2008, **53**, 11/12, 799–807.
- PN 143 569: 1988; *Sposób wytwarzania powłokotwórczych polimerów o zwiększonej elastyczności, na bazie kazeiny.*
- Pielichowski J., Puszyński A.: *Chemia polimerów.*, Wyd. 3. Rzeszów 2012. ISBN 978–83–7586–068–9.
- Chemia i biznes „[http://www.chemiaibiznes.com.pl/newsy/news/1983-Rynek\\_PLA\\_rozwija\\_sie\\_coraz\\_szybciej.html](http://www.chemiaibiznes.com.pl/newsy/news/1983-Rynek_PLA_rozwija_sie_coraz_szybciej.html)” [www.chemiaibiznes.com](http://www.chemiaibiznes.com) 15.05.2014r.
- Cheng Y., Deng S., Chen P., Ruan R.: *Poly(lactic acid) (PLA) synthesis and modifications: a review.*, Front. Chem. China 2009, **4**, 259–264.
- Lassalle V. L., Ferreira M. L.: *Lipase-catalyzed synthesis of polylactic acid: an overview of the experimental aspects.*, J. Chem. Technol. Biotechnol. 2008, **83**, 1493–1502.
- Duda A., Penczek S.: *Polilaktydy poli(kwas mlekowy): synteza właściwości i zastosowania.* 2003, **48**, 1, 16–27.
- Gowda R. R., Chakraborty D.: *Copper acetate catalyzed bulk ring opening polymerization of lactides.*, J. Molecular Catalysis A: Chem. 2011, **349**, 86–93.
- Henton D.E.: *Poly(lactic acid) technology. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites.*, Boca Raton: Crc Press-Taylor & Francis Group. 2005, 527–577.
- Świerz-Motysia B., Jeziórska R., Szadkowska A., Piotrowska M.: *Otrzymywanie i właściwości biodegradowalnych mieszanin polilaktydu i termoplastycznej skrobi.*, Polimery. 2011, **56**, 4, 271–280.
- Garlotta D.: *A literature review of poly(lactic acid).*, J. Polym. Envir. 2001, **9**, 2, 63–84.
- Auras R., Lim L.-T., Selke S. E.M., Tsuji H.: *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications.*, John Wiley & Sons, Inc. 2010, Hoboken, New Jersey, 68–80.
- Kaitain X., Kozluca A., Denkbas E.B., Poskin E.: *Poly(D,L-Lactic Acid) Homopolymers: Synthesis and Characterization.*, Tr. J. of Chemistry 1996, **20**, 43–53.
- Hartmann M. H., Kaplan D.: *„Biopolymers from renewable resources”*, Springer, Berlin 1998, str. 367.
- Pelouze J.: *Ueber die Milchsäure.*, J. Chem. Pharm. 1845, **53**, 112–124.
- Nieuwenhuis A. J.: *Synthesis of poly(lactides, polyglycolies and their copolymers.*, J. Clin. Mater. 1992, **10**, 59–67.
- Yoo D. K., Kim D., Lee D. S.: *Reaction Kinetics for the Synthesis of Oligomeric Poly(lactic acid).*, Macromol. Res. 2005, **13**, 68–72.
- Achmad F., Yamane K., Quan S., Kokugan T.: *Synthesis of polylactic acid by direct polycondensation under vacuum without catalysts, solvents and initiators.*, Chem. Eng. J. 2009, **151**, 342–350
- Lei Z., Bai Y., Wang S.: *Synthesis of high molecular weight polylactic acid from aqueous lactic acid co-catalyzed by tin(II)chloride dihydrate and succinic anhydride.*, Chinese Sci. Bulletin. 2005, **50**, 20, 2390–2392.
- Moon S.I., Kimura Y.: *Melt polycondensation of L-lactic acid to poly(L-lactic acid) with Sn(II) catalysts combined with various metal alkoxides.*, Polym. Int. 2003, **52**, 299–303.
- Moon S.-I., Lee C.-W., Taniguchi I., Miyamoto M. Kimura Y.: *Melt/solid polycondensation of L-lactic acid: an alternative route to poly(L-lactic acid) with high molecular weight.*, Polymer. 2001, **42**, 5059–5062.
- Ajioka, M., Enomoto, K., Suzuki, K., Yamaguchi A.: *Basic properties of polylactic acid produced by the direct condensation polymerization of lactic acid.*, Bull. Chem. Soc. Jpn, 1995, **68**, 2125–2131.
- Chen G. X., Kim H. S., Kim E. S., Yoon J. S.: *Synthesis of high-molecular-weight poly(L-lactic acid) through the direct condensation polymerization of L-lactic acid in bulk state.*, Europ. Polym. J. 2006, **42**, 468–472.
- Distel K., Zhu K., Wang G.: *Biocatalysis using an organic soluble enzyme for the preparation of poly(lactic acid) In organic solvents.*, Bioresource Technol. 2005, **96**, 617–623.
- Wahlberg J., Persson P., Olsson T., Hedstrom E., Iversen T.: *Structural characterization of a lipase catalysed copolymerization of ε-caprolactone and D,L-lactide.*, Biomacromolecules. 2003, **4**, 1068–1071.
- O’Keefe B. J., Hillmyer M. A., Tolman W. B.: *Polymerization of lactide and related cyclic esters by discrete metal complexes.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2001, 2215–2224.
- Hu M., Wang M., Zhang P., Jin K., Chen Y., Sun L.: *Polymerization of rac-lactide catalyzed by group 4 metal complexes containing chiral N atoms.*, Polym. Bull. 2012, **68**, 1789–1799.
- Simic V., Girardon V., Spassky N., Hubert-Pfalzgraf L. G., Duda A.: *Ring-opening polymerization of lactides initiated with yttrium Tris-isopropoxyethoxide.*, Polym. Degradation Stability. 1998, **59**, 227–229.
- Zhong Z., Chneiderbauer S., Dijkstra P. J., Westerhausen M. Feijen J.: *Single-Site Calcium Initiators for the Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactides and Lactones.*, Polym. Bull. 2003, **51**, 175–182.
- Ajioka, M., Enomoto, K., Suzuki, K., Yamaguchi A.: *The basic properties of polylactic acid produced by the direct condensation polymerization of lactic acid.*, J. Environmental Poly. Deg. 1995, **3**, 4, 225–234.
- Cai, Q.; Yang, J.; Wang, S. G., Bei, J. Z.: *A novel porous cells scaffold made of polylactide-dextran blend by combining phase-separation and particle leaching techniques.* Biomaterials 2002, **23**, 4483

**Podziękowania**

Badania współfinansowane ze środków projektu pn. „Opracowania innowacyjnej i proekologicznej technologii otrzymywania polimerów biodegradowalnych” w ramach działania 1.4: „Wsparcie projektów celowych” osi priorytetowej I: „Badania i rozwój nowoczesnych technologii” Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007–2013 realizowanego przez GLOKOR Sp. z o.o. Numer projektu POIG.01.04.00–24–124/11.

\*Dr n. chem. Sławomir MAŚLANKA absolwent Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach (2001) o specjalności technologia chemiczna i chemia związków wielkocząsteczkowych oraz dydaktyka chemiczna. W 2008 r. uzyskał stopień doktora nauk chemicznych broniąc rozprawę doktorską: „Modelowe oligoestry i poliestry do badań relaksacyjnych polimerów”. Po obronie został zatrudniony w UŚ w Katowicach na stanowisku specjalisty. Od 2012 r. zatrudniony jest również w firmie Głokor Sp. z o.o. w Gliwicach jako Kierownik Zespołu Zarządzania Projektem, dodatkowo pracuje w KW PSP w Katowicach jako doradca w ratownictwie atomowo-biologiczno-chemicznym. Zainteresowania naukowe: chemia analityczna, fizyka jądrowa, badania fizykochemiczne polimerów, nowoczesne technologie oraz medycyna internistyczna i diagnostyczna.

e-mail: alchemik74@wp.pl

Mgr inż. Maria SIOŁEK absolwentka Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach (2010). Od 2011 r. jest uczestniczką studiów doktoranckich w Instytucie Chemii na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Zainteresowania naukowe: badania NMR mikrostruktury polimerów akrylowych, chemia i technologia materiałów polimerowych.

Mgr inż. Łukasz HAMRYSZAK absolwent Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach (2010). Od października 2012 r. jest pracownikiem naukowo-badawczym Zespołu Polimeryzacji w firmie Głokor sp. z o.o. w Gliwicach. Zainteresowania naukowe: chemia i technologia materiałów polimerowych, synteza organiczna, inżynieria reakcji chemicznych.

Dawid ŁOPOT student II roku Uzupełniających Studiów Magisterskich Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego na kierunku chemia leków. W 2012 r. obronił pracę licencjacką z zakresu chemii fizycznej. Od sierpnia 2013 r. jest pracownikiem naukowo-badawczym w laboratorium firmy Głokor sp. z o.o. w Gliwicach. Zainteresowania naukowe: chemia fizyczna, badania fizykochemiczne polimerów oraz cieczy jonowych.