

Nowa metoda syntezy poli(kwasu asparaginowego)

Jan Pielichowski*,
Jolanta Polaczek*

W Katedrze Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych Politechniki Krakowskiej opracowano nową, oryginalną metodę syntezy poli(kwasu asparaginowego) (PKA) w warunkach promieniowania mikrofalowego. Zastosowanie techniki mikrofalowej umożliwiło całkowite wyeliminowanie ze środowiska reakcji toksycznego katalizatora oraz skrócenie czasu syntezy z 240 min do ok. 30-40 min. W syntezach wykorzystano dwa monomery: kwas asparaginowy oraz sól amonową kwasu maleinowego.

PKA i jego pochodne były stosowane do modyfikacji polietylenu, jako podłoża do hodowli komórek, katalizatory w procesach utleniania, dodatki do cementu oraz dodatki do nawozów sztucznych. Ponieważ poliasparaginiany otrzymane tą metodą charakteryzują się wysoką czystością, mogą w przyszłości znaleźć zastosowanie w inżynierii biomateriałów.

Słowa kluczowe: poli(kwas asparaginowy), polimeryzacja termiczna, promieniowanie mikrofalowe

A new method of poly(aspartic acid) synthesis

In the Department of Chemistry and Technology of Polymers at the Cracow University of Technology a new original method of poly(aspartic acid) synthesis under microwave irradiation was developed. All the syntheses were carried out mainly without a catalyst by using two different monomers: aspartic acid and ammonium salt of maleic acid. The time of the process can be reduced (from 240 min to about 30-40 min) when L-Asp polymerization is realized under microwave irradiation. PAA and its derivatives were successfully applied as modifiers of polyethylene, cell culture scaffolds, on catalyst for oxidation processes, cement and fertilizers additives. PAA and its derivatives obtained via the described method are characterized by high purity and can be used for biomaterial engineering.

Key words: poly(aspartic acid), thermal polymerization, microwave irradiation

1. Wstęp

Poli(kwas asparaginowy) (PKA) i jego pochodne należą do grupy biodegradowalnych poliaminokwasów. Choć pierwsze doniesienia na temat tego polimeru pojawiły się już pod koniec XIX w., to jednak dopiero w latach osiemdziesiątych ub. stulecia zainteresowanie PKA gwałtownie wzrosło, kiedy poznano bliżej jego właściwości i potencjalne zastosowania.

PKA jest polimerem nietoksycznym oraz biodegradowalnym, o wysokiej odporności termicznej, rozpuszczalnym w DMF i w DMSO, może też być rozpuszczalny w wodzie. Całkowita biodegradacja PKA zachodzi w ciągu 30 dni, a produkty rozkładu (aminokwasy, dwutlenek węgla, amoniak, związki karbonylowe) są nieszkodliwe dla środowiska naturalnego. PKA w swoim makrołańcuchu zawiera jednostki imidowe, β - oraz

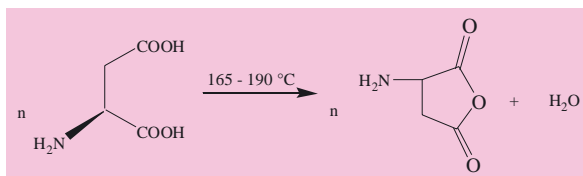
α -asparaginowe. Należy do grupy kwaśnych poliamidów, dlatego też jego właściwości chemiczne wynikają z obecności grup karboksylowych oraz amidowych. W zależności od rodzaju monomerów stosowanych do syntezy PKA, parametrów procesu polimeryzacji, a także sposobów modyfikacji polikwasów, otrzymuje się poli(asparaginiany) o różnej strukturze chemicznej i ciężarze cząsteczkowym [1]. Poznanie sposobów syntezy, właściwości chemicznych i możliwości modyfikacji PKA zaowocowało zwiększonym zainteresowaniem możliwościami zastosowania tego polimeru w praktyce. Dziś PKA i jego pochodne mają ugruntowaną pozycję w różnych dziedzinach nauki i przemysłu, począwszy od zastosowań w rolnictwie, chemii gospodarczej, przemyśle budowlanym, a skończywszy na farmacji i inżynierii biomateriałowej [2].

2. Synteza poli(kwasu asparaginowego)

Do chwili obecnej opracowano wiele metod syntezy PKA, stosując różnorodne monomery i wykorzysta-

* Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Katedra Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych, Kraków

tując rozmaite rozwiązania technologiczne. Najczęściej PKA otrzymywany jest na drodze polimeryzacji termicznej kwasu L-asparaginowego lub kwasu D-asparaginowego. W syntezie można stosować każdą z form osobno lub ich mieszaniny. W praktyce częściej do syntezy używa się kwasu L-asparaginowego, który w odróżnieniu od formy D-Asp, jest chemicznie czynny ze względu na obecność asymetrycznego atomu węgla [3].



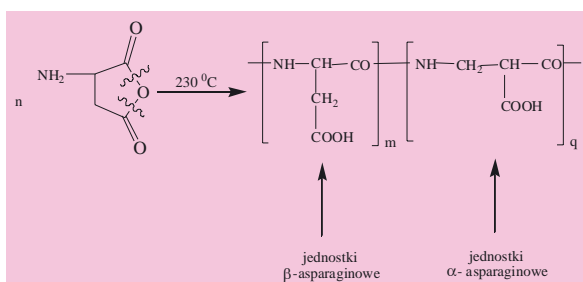
Rys. 1. Przekształcenie L-Asp do bezwodnika kwasu asparaginowego

Fig. 1. Transformation of L-Asp into aspartic acid anhydride

W czasie syntezy układ ogrzewa się dwustopniowo. W pierwszym etapie procesu, w temperaturze od 165 do 190 °C, następuje przekształcenie L-Asp do bezwodnika kwasu asparaginowego.

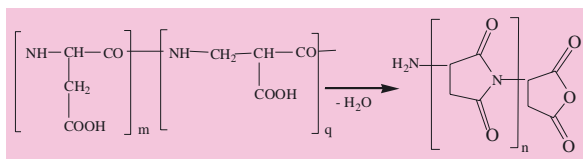
Stopniowy wzrost temperatury do około 230 °C i ogrzewanie substancji przez około 5 godzin, aż do uzyskania co najmniej 80% konwersji w drugim etapie procesu, powoduje rozpad pierścienia bezwodnika. W wyniku tego powstaje postać liniowa (α - β)-PKA (rys. 2).

Powstała struktura (α - β)-PKA jest nietrwała w warunkach reakcji i podczas dalszego ogrzewania ulega cyklizacji z wydzieleniem cząsteczki wody z PKA i przegrupowaniu do postaci cyklicznej – PSI (rys. 3) [4].



Rys. 2. Utworzenie postaci liniowej (α - β)-PKA

Fig. 2. Formation of linear form (α - β)-PAA



Rys. 3. Utworzenie postaci cyklicznej poli(kwasu asparaginowego) (PSI)

Fig. 3. Formation of poly(aspartic acid) cyclic form

Znane są dwa typy struktury poli(kwasu asparaginowego): cykliczna, czyli poliimid kwasu bursztynowego, oraz liniowa, powstająca podczas reakcji hydrolyzy poliimidu w środowisku zasadowym, z zastosowaniem wodorotlenku potasu, sodu, magnezu, wapnia lub amonu, w wyniku czego powstają sole PKA. Budowa polikwasu i warunki syntezy dają szerokie możliwości modyfikacji tego polimeru w kierunku otrzymania np. rozpuszczalnych w wodzie poliesterów lub też kopoliimerów z kwasem 6-aminokapronowym, kwasem mlekowym czy innymi aminokwasami. Interesujące także – ze względu na możliwości aplikacyjne – wydają się sole PKA, o dużej higroskopijności, stosowane najczęściej jako roztwory wodne.

3. Metody syntezy poli(kwasu asparaginowego)

Poli(kwas asparaginowy) otrzymuje się też na drodze syntezy z N-karboksybezwodników odpowiednich α -aminokwasów oraz z bezwodnika maleinowego i amoniaku [5]. Znana jest również metoda biologiczna, polegająca na syntezie PKA za pomocą fermentacji z udziałem cyjanobakterii (np. Anabena cylindrica), w wyniku której powstaje poli(kwas α -arginyloasparaginowy), z którego po hydrolizie powstają homo- i kopolimery PKA, o ciężarach cząsteczkowych od 2 000 do 30 000, a nawet 100 000 [6].

W syntezach PKA wykorzystuje się różnorodne rozwiązania technologiczne; reakcje prowadzone są w roztworze, w masie lub w złożu fluidalnym.

3.1. Synteza poli(kwasu asparaginowego) w roztworze

W czasie syntezy PKA w roztworze najlepsze rezultaty daje stosowanie rozpuszczalników cyklicznych, takich jak: węgiel etylenowy, węgiel propylenowy, węgiel butylenowy, gdyż w odróżnieniu od DMF lub DMSO nie są one tak toksyczne.

PKA można otrzymać przez ogrzewanie kwasu asparaginowego w obecności wody. Ilość wody stosowanej do reakcji mieści się w zakresie 0,5 – 20% wag. w stosunku do masy użytego monomeru. Temperatura procesu wynosi od 150 – 250 °C. Reakcję prowadzi się pod ciśnieniem 0,5 – 4 MPa. Ciężar cząsteczkowy polimeru zawiera się w przedziale 4 000 – 6 500. Podczas syntezy uzyskuje się stopień konwersji 90 – 99% [7].

W innej metodzie polimeryzacji kwasu asparaginowego wykorzystuje się poli(glikole alkenowe) jako fazę rozpraszającą. Temperatura procesu wynosi od 120 do 300 °C i przebiega w atmosferze N₂ lub pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się polimery o ciężarze cząsteczkowym w granicach 1000 – 15 000. Metoda ta znalazła zastosowanie ze względu na możli-

wość bezpośredniego wykorzystania produktu, bez uprzedniego wyodrębnienia PKA z glikolu (na przykład do produkcji detergentów).

3.2 Synteza PKA w masie

Proces syntezy PKA z L-Asp można przeprowadzić mieszając monomer z 85-proc. kwasem ortofosforowym w temperaturze pokojowej, w mieszarce, w czasie 15 minut. Dalszą syntezę PKA prowadzi się w reaktorze w temperaturze do 200 °C, w atmosferze N₂, przez 6,5 godziny. Podczas procesu konwersja L-Asp może osiągać 99%, a średni ciężar cząsteczkowy PKA wynosi 24 000. W tabeli 1 przedstawiono parametry syntezy z wykorzystaniem różnych katalizatorów.

Tabela 1. Parametry syntezy PKA z L-Asp w masie, w reaktorze

Table 1. Synthesis parameters of PAA from L-Asp in mass, in reactor

Obecność katalizatora, % mas. (X)	Temperatura, °C	Stopień konwersji, %	Średni ciężar cząsteczkowy (M _w)
Bez katalizatora	200	41	7 400
Bez katalizatora	260	96	9 000
H ₂ SO ₄ (5)	200	99	7 200
<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ H (5)	200	99	7 800
<i>p</i> -CH ₃ SO ₃ H (5)	200	99	8 800
H ₃ PO ₄ (5)	200	98	19 000
H ₃ PO ₄ (10)	200	99	24 000

Zastosowanie katalizatorów kwasowych do syntezy PKA pozwala osiągać wysoki stopień konwersji, powyżej 95%. Istotną różnicą przemawiającą za stosowaniem kwasu fosforowego (V) jest możliwość osiągnięcia wysokich stopni konwersji oraz dużych średnich ciężarów cząsteczkowych. Na właściwości PKA wpływa również w znaczący sposób ilość dodanego katalizatora, temperatura procesu, ciśnienie, rodzaj zastosowanego monomeru [8].

Tabela 2. Parametry syntezy PKA z L-Asp w wylączarce

Table 2. Synthesis parameters of PAA from L-Asp in extruder

Temperatura, °C	H ₃ PO ₄ , % mas.	Szybkość zasilania, kg/h	Stopień konwersji, %	Ciężar cząsteczkowy
260	0	1,0	16	–
200	10	1,0	79	22 000
260	10	1,0	99	24 000
260	10	3,0	99	23 000

Obecnie prowadzone są prace nad wykorzystaniem wylączarki dwuślimakowej do syntezy PKA w masie. W tym celu miesza się wstępnie L-Asp z dodatkiem 85-proc. H₃PO₄ przez 30 minut, w temperaturze pokojowej, w atmosferze azotu. Następnie w wylączarce dwuślimakowej prowadzi się reakcję polikondensacji. Temperatura wynosi 260 °C, ślimak wykonuje 30 obr./min, a szybkość zasilania reaktora wynosi 1 kg/h. W tabeli 2 przedstawiono parametry syntezy PKA w wylączarce dwuślimakowej.

Jak wynika z tabeli 2, najwyższe stopnie konwersji (99%) i ciężary cząsteczkowe (24 000), uzyskiwano w obecności katalizatora, w temperaturze 260 °C oraz przy szybkości dozowania wynoszącej 1,0 kg/h. Obniżenie temperatury lub zwiększenia szybkości dozowania L-Asp powodowało spadek ciężaru cząsteczkowego i stopnia konwersji [8].

3.3. Synteza PKA w złożu fluidalnym

Większą efektywność syntezy PKA uzyskuje się używając reaktora ze złożem fluidalnym. Pozwala to skrócić czas syntezy bez obniżenia stopnia konwersji. Syntezę można prowadzić pod zmniejszonym ciśnieniem. Temperatura procesu wynosi około 150°C. Proces prowadzony jest w atmosferze gazu obojętnego lub gazowego HCl, a także mieszaniny N₂, gazowego HCl oraz gazowego SO₂. Tą metodą uzyskuje się PKA o ciężarach cząsteczkowych w granicach 800 – 100 000 [9].

4. Synteza PKA w warunkach promieniowania mikrofalowego

We wszystkich opisanych procesach syntezy poli(kwasu asparaginowego) wymagane jest stosowanie dużych ilości katalizatorów. Ponadto są to reakcje długotrwałe, przebiegające w czasie od kilku do kilkunastu godzin, a w przypadku metody fermentacyjnej nawet kilkunastu dni. Najczęściej stosuje się katalizatory takie jak: kwas ortofosforowy, kwas *p*-toluenosulfonowy, kwas metanosulfonowy, kwas siarkowy (VI), kwas fosforowy (III), kwas pirofosforowy, kwas benzenosulfonowy, kwas naftalenosulfonowy, kwas sulfinowy, chlorodór, kwas chlorooctowy, kwas bromooctowy, kwas szczawiowy. Dodaje się je w ilości 5 – 20% masowych w stosunku do monomeru. Zapewniają one skrócenie czasu reakcji, uzyskanie większego stopnia konwersji L-Asp (do 99%) i wyższych ciężarów cząsteczkowych rzędu 10³ – 10⁵ [10]. Brak katalizatora powoduje bardzo niski stopień konwersji i brak możliwości oznaczenia ciężaru cząsteczkowego, co najprawdopodobniej spowodowane jest obecnością produktów oligomerycznych.

Jednak zastosowanie tego typu katalizatorów, w tak dużej ilości, wyklucza możliwość wykorzystania PKA w dziedzinach, gdzie wymagane są wysoka czystość i jednorodność polimeru, a mianowicie w: biomedycynie, implantologii, farmacji, w stomatologii i okulistyce.

Dlatego też w Katedrze Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych Politechniki Krakowskiej opracowano oryginalną, bezciśnieniową, metodę otrzymywania poli(kwasu asparaginowego) z wykorzystaniem techniki mikrofalowej, która pozwala na wyeliminowanie z reakcji katalizatora, a także na znaczne skrócenie czasu syntezy oraz zwiększenie wydajności procesu [11, 12].

4.1. Część doświadczalna

Badania nad syntezą poli(kwasu asparaginowego) prowadzono w reaktorze mikrofalowym produkcji włoskiej firmy „Milestone”, o mocy 1000 W, zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne oraz nasadkę azetropową.

Wykorzystanie tego typu reaktora do syntezy PKA i jego pochodnych pozwoliło na zaprojektowanie całego procesu mikrofalowego oraz pełne monitorowanie reakcji polikondensacji, ponieważ możliwe było zaprogramowanie takich parametrów, jak: całkowity czas trwania reakcji, temperatura, moc promieniowania mikrofalowego, a także ilość poszczególnych cykli syntezy. Syntezy prowadzono metodą bezciśnieniową, bez udziału katalizatora (kwasu fosforowego). Jako monomery stosowano: kwas asparaginowy (D, L) i (L) oraz sól amonową bezwodnika maleinowego (SAM) uzyskaną z bezwodnika maleinowego. Okazało się, że etap otrzymywania soli amonowej można również prowadzić w reaktorze mikrofalowym, uzyskując znaczne skrócenie czasu syntezy. W tabeli 3 przedstawiono dla porównania parametry syntezy PKA metodami konwencjonalną oraz z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego, a także wpływ parametrów procesu na wydajność syntezy.

Tabela 3. Parametry syntezy PKA – metoda konwencjonalna i mikrofalowa

Table 3. Synthesis parameters of PAA – conventional and microwave method

Monomer	Temperatura, °C	Czas, min	Moc promieniowania, W	Wydajność, %
KA (konw.)	180-210	360	–	72
SAM (konw.)	170-210	300	–	65
KA (mV)	190-230	44	380-390	92
SAM (mV)	170-230	20	300-400	98

Natomiast w tabeli 4 przedstawiono przykładowe parametry syntezy PKA oraz obserwowane zmiany bar-

wy mieszaniny reakcyjnej, zachodzące podczas poszczególnych cykli polimeryzacji kwasu asparaginowego.

Tabela 4. Parametry syntezy mikrofalowej PKA z kwasu asparaginowego w reaktorze „Milestone”

Table 4. Microwave synthesis parameters of PAA from aspartic acid in „Milestone” reactor

Nr cyklu	Czas cyklu, min	Temperatura, °C	Moc promieniowania, W	Barwa mieszaniny reakcyjnej
1	3	176	380	biała
2	3	186	380	biała
3	3	196	380	jasnoróżowa
4	3	200	380	jasnoróżowa
5	7	215	390	jasnoróżowa
6	5	220	390	jasnobrązowa
7	3	230	390	brązowa
8	14	230	390	ciemnobrązowa

Jak wykazały przeprowadzone badania, zastosowanie techniki mikrofalowej umożliwiło skrócenie czasu syntezy poli(kwasu asparaginowego) z 6 godzin (w metodzie konwencjonalnej) do 20 – 44 minut, w zależności od zastosowanych monomerów. Ponadto okazało się, że polikondensacja SAM, jako substancji silnie polarnej, przebiega zdecydowanie łatwiej i szybciej niż KA. Jednocześnie otrzymano polimery jednorodne, o wysokiej czystości, z wydajnościami sięgającymi około 98%.

W reaktorze mikrofalowym „Milestone” przeprowadzono też syntezy różnych kopolimerów, np.: kwas asparaginowy/kwas mlekowy; kwas asparaginowy/kwas ε-aminokapronowy, kwas asparaginowy/oktadecyloamina. Podobnie jak w przypadku syntezy PKA, czas reakcji kopolimeryzacji również uległ skróceniu z kilku godzin do ok. pół godziny.

Przeprowadzone badania wykazały również, że ogrzewanie w polu promieniowania mikrofalowego jest korzystne z przyczyn ekonomicznych, ponieważ charakteryzuje się mniejszym zużyciem energii. Zużycie energii potrzebnej do wytworzenia tą metodą polimeru z 30 g monomeru było rzędu 0,43 – 0,47 kWh, podczas gdy w metodzie standardowej wynosiło 0,67 kWh. Natomiast rodzaj ogrzewania nie wpływał na postać końcową i właściwości produktu.

4.2. Wpływ parametrów syntezy na właściwości PKA

Na właściwości poli(kwasu asparaginowego) PKA wpływ ma rodzaj rozpuszczalnika, rodzaj i ilość zastosowanego monomeru, atmosfera reakcji oraz temperatura, moc promieniowania i czas reakcji. W tabelach 5

i 6 przedstawiono wpływ niektórych parametrów syntezy na właściwości PKA.

Tabela 5. Wpływ parametrów syntezy na właściwości PKA

Table 5. The influence of synthesis parameters on PAA properties

Atmosfera syntezy	Rodzaj monomeru	Czas syntezy, min	Wydajność, %	Ciężar cząsteczkowy
powietrze	SAM	20	93	4 000
powietrze	KA	44	92	7 000
azot	SAM	20	90	13 000
azot	KA	41	97	12 000
argon	SAM	20	90	9 000
argon	KA	41	90	13 000

Tabela 6. Wpływ ilości użytego monomeru na parametry i wydajność syntezy PKA

Table 6. The influence of monomer mass on PAA synthesis yield and parameters

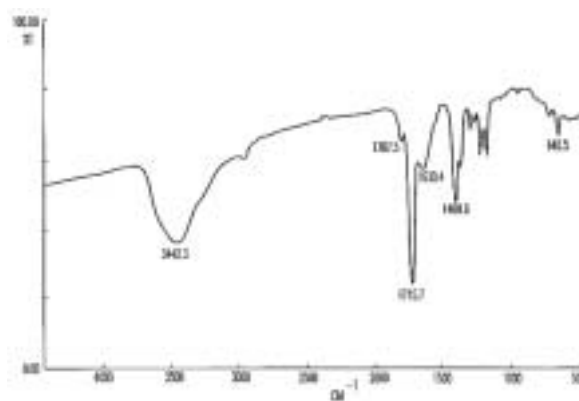
Masa próbki, g	Czas syntezy, min	Moc promieniowania, W	Wydajność, %	Barwa produktu
50	41	380–390	92	różowa
75	44	370–390	96	jasnobrązowa
100	70	350–370	96	jasnobrązowa

Przeprowadzone badania potwierdziły, że w zależności od atmosfery reakcji i rodzaju monomeru otrzymywane są polikwasy o różnych ciężarach cząsteczkowych. Natomiast wraz ze wzrostem ilości monomeru stosowanego do reakcji wydłuża się całkowity czas syntezy.

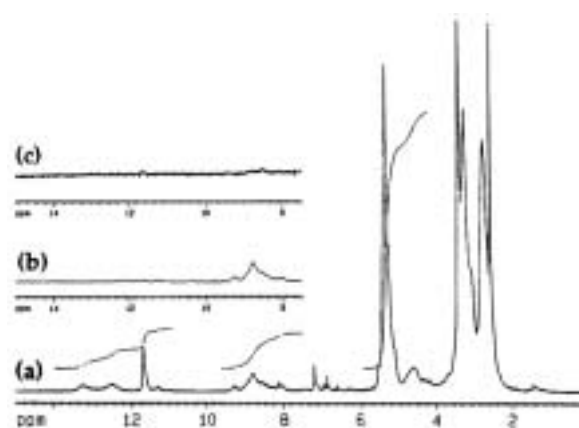
5. Właściwości poli(kwasu asparaginowego)

Otrzymane polimery scharakteryzowano metodą spektroskopii w podczerwieni (IR), na aparacie firmy „Biorad” typ TS 165. Wyniki analiz potwierdzają, że otrzymano PSI z przewagą formy cyklicznej, ponieważ pojawił się intensywny dublet pochodzący od cyklicznego, pięcioczłonowego pierścienia imidowego przy 1715 cm^{-1} i 1780 cm^{-1} (rys. 4).

Z kolei analiza $^1\text{H NMR}$ (rys.5) potwierdziła strukturę cykliczną PKA, gdyż przy około 3,3 i 2,6 ppm występują sygnały protonów metylenowych jednostek imidowych o prawie równych intensywnościach. Sygnał pochodzący od protonów grup metinowych jednos-



Rys. 4. Widmo FT IR poli(kwasu asparaginowego)
Fig. 4. Infrared spectrum of polysuccinimide



Rys. 5. Widmo $^1\text{H NMR}$ poli(kwasu asparaginowego)
Fig. 5. $^1\text{H NMR}$ spectrum of polysuccinimide



Rys. 6. Krzywa termograwimetryczna poli(kwasu asparaginowego)

Fig. 6. Curves of thermogravimetry for polysuccinimide

tek imidowych leży w zakresie 4,5–5,4 ppm. Wykonane analizy potwierdziły, że otrzymano poli(kwas asparaginowy) o dominującej strukturze cyklicznej [13].

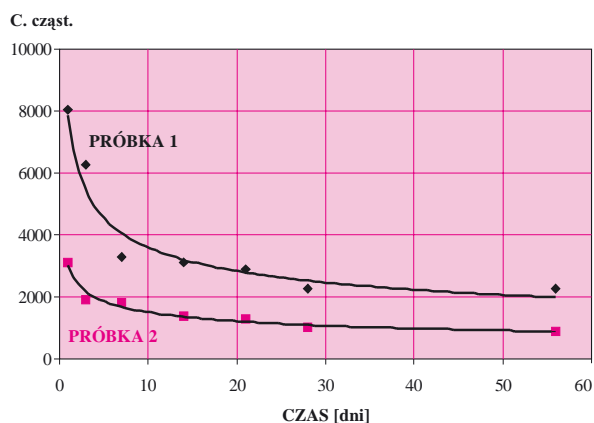
Metodą termogravimetryczną TG z użyciem analizatora firmy Netzsch TG-209 zbadano odporność termiczną poli(kwasu asparaginowego) polimeryzowanego w stopie, węglanie propylenu oraz glikolu etylenowym. Próbkę o masie ok. 6 mg analizowano przy szybkości ogrzewania 10K/min w atmosferze argonu, w za-

kresie temperatury od 30°C do 600°C. Wyniki analizy TG przedstawiono na rys. 6.

Analiza TG wykazała, że najwyższą odporność termiczną ma poli(kwas asparaginowy) syntezowany w węglanie propylenu. Na podstawie przebiegu krzywej TG stwierdzono również, że powyżej temperatury 220°C ma miejsce powolny rozkład PKA, przy czym najbardziej intensywnie zachodzi on w zakresie temperatury 340 °C – 400 °C, prowadząc do stałej pozostałości w ilości około 30%.

5.1. Degradacja poli(kwasu asparaginowego)

Poli(kwas asparaginowy) jako polimer biodegradowalny ulega degradacji podczas hydrolizy lub pod wpływem działania enzymów. Przeprowadzono badania degradacji PKA o ciężarze cząsteczkowym $M = 14\ 000$, w wodzie destylowanej oraz w roztworze soli fizjologicznej (0,9% wodny roztwór NaCl), w czasie 60 dni, w temperaturze 25 °C. Badano zmianę pH roztworów oraz oznaczano ciężary cząsteczkowe poli-kwasu.



Rys. 7. Zmiana ciężaru cząsteczkowego PKA w czasie degradacji:

Próbka 1 – degradacja PKA w 0,9% roztworze NaCl

Próbka 2 – degradacja PKA w wodzie destylowanej

Fig. 7. PAA molecular weight change during degradation:

Sample 1 – PAA degradation in 0,9% solution of NaCl

Sample 2 – PAA degradation in distilled water

Na podstawie wykonanych oznaczeń stwierdzono, że degradacja poli(kwasu asparaginowego) przebiega najintensywniej w czasie 24 godzin. Ponadto szybciej przebiega degradacja PKA w roztworze soli fizjologicznej niż w wodzie. Oznaczenia ciężaru cząsteczkowego oraz analiza FT IR wykazały, że poli(kwas asparaginowy) degraduje po 60 dniach aż do cyklicznego dimeru. Natomiast analiza FT IR poli(kwasu asparaginowego) po degradacji potwierdziła, że na skutek hydrolizy do roztworu przechodzi polimer o budowie liniowej, rozpuszczalny w wodzie.

6. Zastosowanie poli(kwasu asparaginowego) i jego pochodnych

Poli(kwas asparaginowy) i jego pochodne, otrzymane w reaktorze mikrofalowym, wykorzystano do różnorodnych zastosowań, a mianowicie jako: modyfikatory polietylenu o wysokiej gęstości PE HD stosowanego do produkcji implantów, nowe podłoża do hodowli różnego rodzaju komórek, dodatki do nawozów sztucznych i mieszanek cementowych, a także do otrzymywania nowych biodegradowalnych katalizatorów.

PE HD modyfikowano za pomocą PKA oraz kopolimeru kwas asparaginowy/kwas ε-aminokapronowy (KAK), a następnie wykonano badania fizyczne kształtek wtryskowych wykonanych z czystego i modyfikowanego PE HD. Przeprowadzone badania wykazały poprawę właściwości, a w szczególności twardości oraz odporności na ścieranie w stosunku do czystego polietylenu [14].

W Instytucie Immunologii i Terapii Doświadczalnej PAN we Wrocławiu zbadano działanie cytotoksycznej PAN we Wrocławiu zbadano działanie cytotoksycznej poli(kwasu asparaginowego) oraz jego pochodnych na komórki szpiku myszy (BALB/c) *in vitro*. Przeprowadzone próby wykazały małą toksyczność dla komórek szpiku. Ponadto okazało się, że obecność PKA stymuluje poliferencję (namnażanie się) komórek w czasie inkubacji. Z kolei na Wydziale Medycznym Uniwersytetu M. Kopernika w Toruniu przeprowadzono badania cytotoksyczności poli(kwasu asparaginowego) oraz jego soli sodowej w warunkach *in vitro*. Porównano zdolność namnażania komórek linii 3T3 (mysie transformowane fibroblasty) na różnych podłożach. Wykonano też badania *in vivo* dla grupy myszy (C57Bl). W wyniku przeprowadzonych badań *in vitro* i *in vivo* stwierdzono brak cytotoksyczności poli(kwasu asparaginowego) PKA oraz to, że jego pochodne mogą być stosowane w przyszłości jako nowe podłoża do hodowli komórek.

Z kolei sól sodową PKA zastosowano jako dodatek do mieszanek cementowych. Zbadano wpływ pH soli PKA na rozlewność cementu portlandzkiego, a także zmianę ilości „wody zarobowej” stosowanej w mieszance. Znaczną poprawę rozlewności cementu uzyskano dla soli sodowej o pH=11,25. Stwierdzono też, że dodatek 0,5% soli sodowej PKA (w stosunku do masy cementu) wpływa na zmniejszenie ilości „wody zarobowej” w mieszance, przy zachowaniu odpowiedniej konsystencji mieszanki cementowej [15].

Z doniesień literaturowych wiadomo, że dodatek poliasparaginianów do nawozów sztucznych stymuluje metabolizm azotu w roślinach, ułatwia przyswajanie i pobieranie składników pokarmowych i wody. Wobec tego sól sodową PKA zastosowano jako regulator wzrostu oraz ukorzeniacz w uprawie lnu. Przeprowadzone doświadczenia wazonowe pokazały, że najlepsze rezultaty uzyskano stosując nawozy NPK standard

z dodatkiem Na PKA w ilości – 1 kg/ha, i to zarówno „doglebowo”, jak i „dolistnie”,

Interesujące też wydają się prace nad otrzymywaniem nowych, biodegradowalnych katalizatorów stosowanych w reakcjach utleniania. Sól sodową PKA przeprowadzano w kompleksy z jonami: Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , zawierającymi (wg metody AAS): 6,63% Co, 6,82% Ni i 13,68% Cu. Katalizatory zastosowano z powodzeniem w reakcjach utleniania stilbenu, indenu i 1-decenu.

7. Podsumowanie

Opracowano nową, oryginalną metodę syntezy biodegradowalnego poli(kwasu asparaginowego) w reaktorze mikrofalowym, metodą bezciśnieniową, bez udziału katalizatora (H_3PO_4). Uwagę zwraca znaczące skrócenie czasu syntezy z kilku godzin do kilkadziesiąt minut oraz jej wysoka wydajność, powyżej 90%. Otrzymano poli(kwas asparaginowy) o wysokiej czystości, bez obecności monomeru i o określonych właściwościach umożliwiającym różnorodne zastosowania, przede wszystkim w inżynierii biomateriałowej. W przyszłości prawdopodobnie będzie się wykorzystywać promieniowanie mikrofalowe do syntezy innych polipeptydów, a także modyfikowanych za pomocą PKA polimerów naturalnych, co może stanowić duży krok w kierunku otrzymywania syntetycznych biopolimerów.

Literatura

1. Polaczek J., Dżiki E., Pielichowski J., *Polimery* 2003, **48**, nr 1
2. Dżiki E., Pielichowski J., Polaczek J., *Przemysł Chemiczny* 2005, **84**, 1
3. Kang H.S., Shin M.-S., Kim Yang J.-D., J.-W.: *Polymer Bulletin* 2000, **45**, 39-43
4. Rowton S., Huang S.J., Swift G.: *Journal and Environmental Polymer Degradation* 1997, **2**, No.3
5. Vanga S.R., Lapointe P., McGregor D.N.: *Macromolecular Chemistry* 1993, **194**, 1095 -1104
6. Pat. USA 6 180 752 B1 (2001)
7. Pat. USA 6 380 350 (2002)
8. Nakato T., Kusano A., Kakuchi T.: *Journal of polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2000, **Vol. 38**, Iss.1, 117-122
9. Pat. USA 5 830 985 (1998)
10. Pat. USA 6 197 897 (2001)
11. Zgł. Pat. P-346 885 (2001)
12. Polaczek J., Pielichowski J., Pielichowski K., Tylek E., Dżiki E., *Polimery* 2005, **50**, nr 11-12
13. Tylek E., Polaczek J., Pielichowski J., *Polimery* 2005, **50**, nr 5
14. Polaczek J., Pielichowski J., Dżiki E., Wąs M., *Inżynieria Biomateriałów* 2004, nr 38-42, s. 99-102
15. Tylek E., Polaczek J., Pielichowski J., *Annals of the Polish Chemical Society* 2004, **Vol. 3**, part 3, 2004, s. 1106-1109

Praca jest finansowana przez KBN – Projekt Badawczy 3 T08 E 029 29.

„Poradnik Technologa Gumy”

Instytut Przemysłu Gumowego oferuje „Poradnik Technologa Gumy” stanowiący polski przekład książki „Rubber Technologist's Handbook”. Jest to pierwsza tego rodzaju pozycja w języku polskim od czasu wydania w 1981 r. książki „Guma – Poradnik Inżyniera i Technika”.

Poradnik ten jest przeznaczony dla szerokiego kręgu odbiorców, zarówno praktyków zatrudnionych w zakładach przemysłu gumowego, projektantów maszyn i urządzeń oraz obiektów budowlanych, jak i osób, które chcą dopiero poznać zagadnienia technologii i stosowania gumy. Będzie on również przydatny dla studentów kierunków chemicznych, mechanicznych, budowy maszyn itp.

Cena jednego egzemplarza 150 zł, VAT 0%. Do ceny zostaną doliczone koszty wysyłki.

Zamówienie prosimy kierować na adres:

Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”
Zakład Informacji i Dokumentacji Naukowo-Technicznej
05-820 Piastów, ul. Harcerska 30
e-mail: d.caban@ipgum.pl
fax: (0 22) 723 71 96, tel. (0 22) 723 60 25 do 29 wew. 247