

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

Институт природных ресурсов  
Направление подготовки – Химическая технология  
Кафедра технологии органических веществ и полимерных материалов

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

Тема работы
<b>Процесс деполимеризации полилактида и его аналитический контроль</b> УДК 661.746.2.095.26

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4А	Зуйкова Оксана Юрьевна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Волгина Татьяна Николаевна	кандидат химических наук		

**КОНСУЛЬТАНТЫ:**

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Креницына Зоя Васильевна	кандидат технических наук, доцент		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Чулков Николай Александрович	кандидат технических наук, доцент		

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:**

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
профессор	Юсубов Мехман Сулейманович	доктор химических наук, профессор		

## ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
<b><i>Профессиональные компетенции</i></b>	
P1	способен осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
P2	способен составлять математические модели типовых профессиональных задач, находить способы их решений и интерпретировать профессиональный (физический) смысл полученного математического результата
P3	готов применять аналитические и численные методы решения поставленных задач, использовать современные информационные технологии, проводить обработку информации с использованием прикладных программ деловой сферы деятельности; использовать сетевые компьютерные технологии и базы данных в своей предметной области, пакеты прикладных программ для расчета технологических параметров оборудования
P4	способен использовать нормативные документы по качеству, стандартизации и сертификации продуктов и изделий, элементы экономического анализа в практической деятельности
P5	готов обосновывать принятие конкретного технического решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения
<b><i>Универсальные компетенции</i></b>	
P6	владеет культурой мышления, способен к обобщению, анализу, восприятию информации, постановке цели и выбору путей её достижения
P7	умеет логически верно, аргументировано и ясно строить устную и письменную речь, способен в письменной и устной речи правильно (логически) оформить результаты мышления
P8	готов к кооперации с коллегами, работе в коллективе
P9	стремится к саморазвитию, повышению своей квалификации и мастерства, способен приобретать новые знания в области техники и технологии, математики, естественных, гуманитарных, социальных и экономических наук
P10	умеет критически оценивать свои достоинства и недостатки, наметить пути и выбрать средства развития достоинств и устранения недостатков

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

Институт природных ресурсов  
Направление подготовки: Химическая технология  
Кафедра технологии органических веществ и полимерных материалов

УТВЕРЖДАЮ:  
Зав. кафедрой  
Юсубов М. С.  
(Ф.И.О)

\_\_\_\_\_  
(Подпись)                      \_\_\_\_\_  
(Дата)

### ЗАДАНИЕ

**на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

Магистерской диссертации
--------------------------

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ4А	Зуйкова Оксана Юрьевна

Тема работы:

<b>Процесс деполимеризации полилактида и его аналитический контроль</b>	
Утверждена приказом проректора-директора ИПР Дмитриева А.Ю.	Приказ № 2460/с от 30.03.2016

Срок сдачи студентом выполненной работы:

05.06.2016

#### ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<b>Исходные данные к работе</b>	Сырье: полилактид, изделия из полилактида, катализаторы: ZnO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SnO, Zn, <i>n</i> -толуолсульфокислота.
<b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b>	<ol style="list-style-type: none"><li>1. Обзор литературы по исследуемой теме.</li><li>2. Характеристика продуктов, исходного сырья, полупродуктов.</li><li>3. Условия проведения термической деполимеризации полилактида в присутствии катализаторов.</li><li>4. Аналитический контроль процесса деполимеризации полилактида.</li></ol>
<b>Перечень графического материала</b>	Слайды презентации: <ol style="list-style-type: none"><li>1) Процесс термической деполимеризации полилактида и его аналитический контроль</li><li>2) Методы переработки полимерных отходов</li></ol>

	3) Цель исследования 4) Объекты и методы исследования 5) Выбор условий процесса 6) Выбор катализатора 7) Деполимеризация отходов из полилактида 8) Аналитический контроль процесса деполимеризации полилактида 9) Выводы
<b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b>	
<b>Раздел</b>	<b>Консультант</b>
1. Обзор литературы 2. Объекты и методы исследования 3. Результаты и обсуждения	Волгина Татьяна Николаевна
4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Креницына Зоя Васильевна
5. Социальная ответственность	Чулков Николай Александрович
Раздел на иностранном языке	Рыманова Ирина Евгеньевна
<b>Название разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</b>	
Раздел 1	Обзор литературы (Literature Review)
Раздел 2	Объекты и методы исследования (Objects and methods)

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	1.09.2014
--	-----------

**Задание выдал руководитель:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Волгина Татьяна Николаевна	кандидат химических наук, доцент		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4А	Зуйкова Оксана Юрьевна		

## Реферат

Выпускная квалификационная работа изложена на 148 страницах, включая 30 рисунков, 59 таблиц, 83 литературных источника и 6 приложений.

Ключевые слова: биорезорбируемый полимер, полилактид, лактид, олигомер молочной кислоты, деполимеризация, катализатор, оксид цинка, *n*-толуолсульфокислота, оксид алюминия, октоат олова, цинковая пыль, оксид олова (II), анализ полимера, молочной кислоты, лактида.

Объектом исследования является полилактид и изделия на его основе.

Целью работы является подбор оптимальных условий проведения термической деполимеризации полилактида и выбор аналитических методов контроля для каждой стадии данного процесса.

В процессе выполнения ВКР были подобраны оптимальные условия проведения термической деполимеризации полилактида и методы аналитического контроля для каждой стадии процесса деполимеризации. Также были рассмотрены вопросы эффективности и безопасности данного процесса.

В результате исследования проведен анализ существующих методов получения полилактида и лактида, рассмотрены основные физико-химические методы анализа биополимеров, дана характеристика продуктам, исходному сырью и полупродуктам процесса деполимеризации полилактида, подобраны условия проведения процесса, разработаны методики для аналитического контроля продуктов, получаемых в результате деполимеризации, проведена оценка экономической эффективности установки и проанализировано воздействие разработанных аспектов инновационной инженерной деятельности с точки зрения социальной ответственности на человека и окружающую среду.

Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики: установка для деполимеризации

полилактида состоит из реактора, конденсатора, вакуумного насоса, термостата и электрической плитки.

Степень внедрения: результаты данной выпускной квалификационной работы могут быть использованы в качестве теоретической основы для проектирования узлов и технологии по переработке отходов из биоразлагаемого пластика.

Область применения: предприятия по производству переработке полимерных отходов.

Экономическая эффективность/значимость работы: переработка биоразлагаемых полимеров, а в частности полилактида, является коммерчески привлекательным проектом, потому что получаемый в результате термической деполимеризации продукт – лактид востребован рынком, а технология переработки данных полимеров отвечает современным требованиям в области ресурсоэффективности и ресурсосбережения. Разработанный способ переработки полимерных отходов на основе полилактида позволяет сократить количество технологических операций при производстве биоразлагаемого полимера, что снижает себестоимость производимой продукции.

После детальной проработки и дополнительных расчетов планируется предоставить разработанную технологию предприятиям по переработке полимеров.

## Определения, обозначения, сокращения, нормативные ссылки

МК	молочная кислота;
ПЛА (ПМК)	полилактид (полимолочная кислота);
ПЭТ	полиэтилентерефталат;
ПВХ	поливинилхлорид;
ЯМР	ядерный магнитный резонанс;
ГХ	газовая хроматография;
ВЭЖХ	высокоэффективная жидкостная хроматография;
АБС-пластик	акрилонитрилбутадиенстирольный пластик;
ЭА	этилацетат;
БА	бутилацетат;
ДХМ	дихлорметан;
ДХБ	дихлорбензол;
ММР	молекулярно-массовое распределение;

## Оглавление

Введение.....	11
1 Обзор литературы .....	13
1.1 Методы получения полилактида .....	13
1.2 Методы получения лактида .....	19
1.3. Переработка и утилизация отходов полилактида и изделий из него ....	22
1.4 Физико-химические методы анализа сырья и продуктов процесса деполимеризации .....	22
2 Объекты и методы исследования .....	27
2.1 Характеристика продуктов, исходного сырья и полупродуктов.....	27
2.2 Методика проведения деполимеризации полимолочной кислоты.....	33
2.3 Методика получения олигомера молочной кислоты .....	34
2.4 Методика определения плотности молочной кислоты денсиметрическим способом .....	35
2.5 Методика определения молочной кислоты методом кислотно-основного титрования .....	36
2.6 Методика определения лактида и полимолочной кислоты методом ИК-спектроскопии .....	37
2.7 Методика определения молекулярной массы олигомера молочной кислоты и полилактида вискозиметрическим методом.....	38
3 Результаты и обсуждения.....	45
3.1 Термическая деполимеризация полилактида .....	45
3.1.1 Выбор условий проведения процесса .....	45
3.1.2 Выбор катализатора .....	48
3.1.3 Влияние молекулярной массы полимера на выход лактида .....	51
3.1.4 Деполимеризация отходов из полимолочной кислоты.....	53
3.2 Аналитический контроль процесса деполимеризации полимолочной кислоты.....	55
3.2.1 Методика определения примесей в лактиде с помощью газовой хроматографии .....	57

3.2.2	Методика определения молочной кислоты методом УФ-спектроскопии .....	62
3.2.3	Методика определения лактида методом УФ-спектроскопии .....	65
3.2.4	Методика определения молочной кислоты методом спектрофотометрии с применением красителя Родамина Ж .....	68
3.2.5	Методика определения молочной кислоты и лактида методом высокоэффективной жидкостной хроматографии .....	71
3.2.5.1	Приготовление стандартного раствора молочной кислоты и лактида .....	71
3.2.5.2	Количественное определение молочной кислоты в лактиде после перекристаллизации.....	72
3.2.5.3	Количественное определение молочной кислоты и примесей в лактиде-сырце.....	73
3.2.6	Методика определения растворителей в молочной кислоте методом газовой хроматографии .....	76
4	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	79
4.1	Предпроектный анализ .....	79
4.1.1	Потенциальные потребители лактида .....	79
4.3.2	Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения .....	82
4.3.3	Диаграмма Исикава .....	83
4.3.4	Оценка готовности разработки к коммерциализации .....	84
4.3.5	Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования .....	86
4.4	Инициация проекта .....	86
4.5	Планирование управления научно-техническим проектом.....	89
4.5.1	Иерархическая структура работ проекта .....	89
4.5.2	Контрольные события проекта .....	89
4.5.3	План проекта.....	91
4.5.4	Бюджет научного исследования .....	93
4.5.5	Организационная структура проекта .....	100
4.5.6	Матрица ответственности.....	100

4.5.7	План управления коммуникациями проекта .....	101
4.5.8	Реестр рисков проекта.....	102
4.5.9	План управления контрактами и поставками.....	103
4.6	Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	103
4.6.1	Оценка сравнительной эффективности исследования .....	103
5	Социальная ответственность .....	107
5.1	Техногенная опасность.....	107
5.1.1	Характеристика вредных факторов производственной среды.....	107
5.1.2	Характеристика опасных факторов производственной среды.....	110
5.2	Региональная безопасность.....	113
5.2.1	Анализ воздействия объекта на атмосферу.....	113
5.2.2	Анализ воздействия объекта на гидросферу .....	113
5.2.3	Анализ воздействия объекта на литосферу .....	114
5.3	Организационные мероприятия обеспечения безопасности.....	114
5.4	Правовые вопросы обеспечения безопасности.....	114
5.5	Безопасность в чрезвычайных ситуациях .....	115
	Заключение .....	117
	Список публикаций студента.....	118
	Список использованных источников:.....	118
	Приложение А. Английская часть.....	127
	Приложение Б. Хроматограммы разделения растворителей при разных условиях хроматографиров.....	143
	Приложение В. Масс-спектры веществ .....	144
	Приложение Г. Градуировочные графики зависимости площади пика от концентрации.....	146
	Приложение Д. Хроматограмма лактида после перекристаллизации из этилацетата .....	147
	Приложение Е. Календарный план-график проведения НИР по теме .....	148

## **Введение**

Не секрет, что возрастающее потребление полимеров для тары и упаковки, а также других бытовых изделий разового пользования создают проблему пластмассового мусора и угрозу окружающей среде. Захоронение пластмассовых отходов – это перекладывание сегодняшних проблем на плечи будущих поколений. Известно, что разложение обычного полиэтилена под воздействием света и кислорода может длиться не одну сотню лет. Утилизация полиэтиленовой упаковки и изделий из других синтетических полимеров – одна из глобальных проблем современности. Существующие способы переработки таких полимеров не совершенны, в связи с этим ряду стран пришлось ограничить их производство.

В России в 2014 г. суммарный объем образования пластиковых отходов составил порядка 9 млн. т. Не более 27 % от общего объема образования пластиковых отходов могут подлежать вторичной переработке. Это связано в первую очередь с тем, что в России не развита система отдельного сбора мусора, позволяющая не допустить смешивания и загрязнения вторичных ресурсов. Почти 90 % образуемых в России пластиковых отходов вывозятся на свалки или сжигаются. Не более 12 % в год (около 400 тыс. т) перерабатываются.

Радикальным решением проблемы полимерного мусора, по мнению большинства специалистов, является разработка, производство и применение широкой гаммы полимеров, способных при соответствующих условиях биodeградировать на безвредные для экологической среды компоненты.

Одним из самых распространенных биоразлагаемых полимеров является полилактид. Полилактид применяется для производства экологически чистой биоразлагаемой упаковки, одноразовой посуды, средств личной гигиены. Ввиду своей биосовместимости, полилактид широко применяется в медицине, для производства хирургических нитей и штифтов, а также в системах доставки лекарств. Полилактид отвечает концепции

устойчивого развития, так как для его синтеза используются ежегодно возобновляемые природные ресурсы. Упаковочные изделия из полилактида – экологически чистая альтернатива традиционной бионеразлагаемой упаковке на основе нефти.

Несмотря на тот факт, что отходы из биоразлагаемых полимеров могут самопроизвольно деградировать до безопасных соединений (углекислый газ и вода) за достаточно короткий срок, рациональнее использовать данные отходы для выделения из них ценных компонентов.

На сегодняшний день остается актуальным поиск методов переработки отходов из биополимеров. Термическая деполимеризация является одним из способов переработки полилактида, в результате которого можно получать исходный мономер – лактид. Поэтому необходимо изучить данный процесс, пути его интенсификации с учетом того, что необходимо одновременно улучшить качество получаемого продукта и уменьшить затраты на переработку биоразлагаемого сырья.

Целью работы является подбор оптимальных условий проведения термической деполимеризации полилактида и выбор аналитических методов контроля для каждой стадии данного процесса.

Объектом исследования является полилактид и изделия на его основе. Предметом исследования является процесс деполимеризации полилактида и его аналитический контроль.

# 1 Обзор литературы

## 1.1 Методы получения полилактида

Разработка синтетических полимеров с использованием полученных биологическим путем мономеров дает новое направление для производства биоразлагаемых полимеров из возобновляемых ресурсов. Одним из наиболее перспективных полимеров в этом отношении является полимолочная кислота (ПМК) или полилактид, потому что ее получают из сельскохозяйственных продуктов, и она легко поддается биологическому разложению.

ПМК принадлежит к классу алифатических полиэфиров обычно получаемых из гидроксикислот, к которым относится гликолевая и молочная кислота. ПМК интересна для производства, потому что она обладает хорошими прочностными свойствами, пленка из данного полимера имеет прозрачный цвет, ПМК биоразлагаема и доступна. ПМК также производится путем биотехнологических процессов из возобновляемых ресурсов. Для получения молочной кислоты могут быть использованы многие источники биомассы, однако кукуруза имеет преимущество, так как обеспечивает требуемую высокую чистоту молочной кислоты.

Основным строительным звеном для ПМК является молочная кислота (2-гидроксипропионовая кислота), химическая структура полимера представлена на рисунке 1. Стереохимия ПМК сложна из-за хиральной природы мономеров молочной кислоты. Соотношение стереоизомерных L/D единиц лактата влияет на свойства полимера. Поли (D, L-молочная кислота), или поли (мезо-молочная кислота) – это рацемический полимер, полученный из смеси D- и L-молочной кислоты, является аморфным со слабыми механическими свойствами [1].

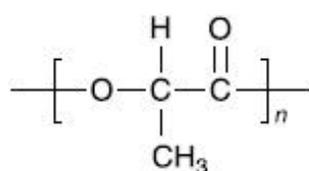


Рисунок 1 – Химическая структура полилактида

Полилактид впервые синтезирован около 70 лет назад в качестве альтернативы ПЭТ, ПВХ и целлюлозы, которая представляла собой прозрачную упаковку.

Существует два основных способа производства ПМК из мономера молочной кислоты (рисунок 2). Первый способ включает в себя удаление воды конденсацией с использованием растворителя под высоким вакуумом и при высокой температуре (поликонденсация). В другом методе получения, вода удаляется в мягких условиях с получением промежуточного димера, лактида, который при полимеризации с раскрытием цикла дает полимер с высокой молекулярной массой.

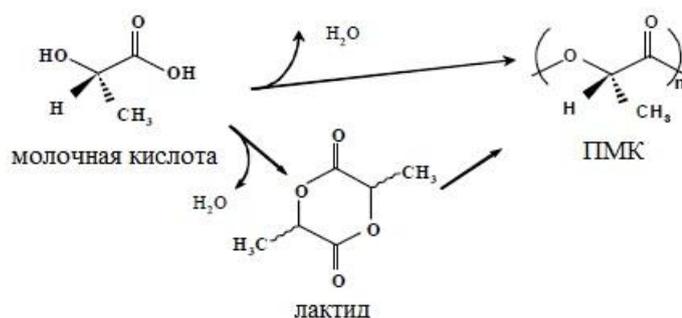


Рисунок 2 – Получение полилактида

В альтернативном методе (второй способ) можно синтезировать высокомолекулярную ПМК, которая находит применение в медико-биологических и фармацевтических областях. Второй способ получения – это синтез высокомолекулярного полилактида полимеризацией с открытием кольца лактида.

Воду удаляют в мягких условиях, без растворителя, с получением циклического промежуточного димера, именуемого лактид. Этот мономер легко очищают с помощью вакуумной перегонки при нагревании также без необходимости растворителя. Контролируя чистоту димера, можно производить полимер с широким диапазоном молекулярных масс.

В таблице 1 представлены условия проведения полимеризации полилактида с разной молекулярной массой.

Таблица 1 – Условия проведения полимеризации полилактида с разной молекулярной массой [2]

№ п/п	Полимер	Катализатор	Растворитель	Температура проведения реакции, ° С	Время реакции	ММ полимера
1.	D,L-ПЛА L-ПЛА	Все изопропоксида	Толуол	70–100	> 100 ч	>90000
2.	L-ПЛА	октоат двухвалентного олова	Глицерин	130	6 ч	–
3.	D,L-ПЛА L-ПЛА	октоат двухвалентного олова	Спирты	200	60–75 мин	<350000
4.	D,L-ПЛА L-ПЛА	октоат двухвалентного олова	Спирты, карбоновые кислоты	130	2–72 ч	<250000
5.	L-ПЛА	октоат двухвалентного олова	–	130	72 ч	20000-680000
6.	L-ПЛА	октоат двухвалентного олова, трифениламины	–	180–185	7 мин	91000
7.	D,L-ПЛА L-ПЛА	октоат двухвалентного олова, соединения титана и циркония	Толуол	180–235	15–180 мин	40000-100000
8.	D,L-ПЛА L-ПЛА D-ПЛА	Трифторметан-сульфонат двухвалентного олова, трифторметан-сульфонат скандия (III),	Этанол	40–65	50–100 ч	–
9.	L-ПЛА	Оловозамещенные мезопористые кремнезем-молекулярные сита	–	130	72 ч	<36000
10.	L-ПЛА	Mg, Al, Zn, алкоксиды титана	метиленхлорид	100	–	–
11.	L-ПЛА	Иттрий-трис (2,6-ди-трет бутилфенолят) (в толуоле)	2-пропанол, бутанол, этанол	22	2–5 мин	<25000
12.	D,L-ПЛА	Бутил лития, магний (в	Тетрагидрофуран	–	30 мин	<45000

		гексане)				
13.	D,L-ПЛА	Лактат цинка	–	140	96 ч	212000
14.	D,L-ПЛА L-ПЛА	Бутил магния, реактив Гриньяра	эфиры	0–25	4–8 дней	<300000
15.	L-ПЛА	Нафталенид калия	Тетрагидрофу -ран, толуол	40	48–120 ч	<16000
16.	L-ПЛА	Комплексы железа с уксусной, масляной, изомасляной и дихлоруксусной кислотой	–	170–210	0,5–25 ч	15000
17.	D,L-ПЛА	Триметилтриаза циклокексан, трифталат празеодима	–	120–200	18 ч	10000- 20000
18.	D,L-ПЛА	Изопропоксид лантана	Дихромэтан/т олуол (70/30)	21	30 мин	5300- 21900
19.	ПЛА (тип не указан)	Монооксида свинца, стеарат свинца, основной карбонат свинца, трехокись сурьмы, оксид цинка, оксид кадмия, стеарат титанилсульфат, кальций формиат	–	140–180	10–110 ч	–

Кроме того, синтез полимолочной кислоты с раскрытием цикла необходимо проводить, используя очень чистый лактид, одним из важнейших параметров которого является низкое содержание свободной кислотности. В документе [3] представлено, что молекулярная масса полимолочной кислоты увеличивается с уменьшением остаточного содержания молочной кислоты в лактиде, выступающей в качестве исходного материала для полимеризации.

Для того чтобы получить полимер с высокой молекулярной массой (> 50000 Да), свободная кислотность должна быть менее 20 мг-экв/кг, предпочтительно менее чем 5 мэкв / кг.

Известно, что остаточное содержание молочной кислоты в лактиде будет уменьшаться с увеличением длины цепей олигомера молочной кислоты, из которого лактид производится деполимеризацией. Для того чтобы обеспечить это, возможно использовать цепи со средней длиной более 5 единиц молочной кислоты, предпочтительно от 10 до 30 единиц молочной кислоты, в присутствии катализатора этерификации, с целью повышения кинетики образования лактида. Применение катализаторов, таких как оксиды, соединения галогенов и органических соединений металлов из группы 12 (например, Zn), 13 (например, Al) и 14 (например Sn) таблицы элементов, хорошо известны и используются в промышленности [4].

Компания Cargill Dow LLC разработала запатентованный недорогой, непрерывный способ получения полимеров на основе молочной кислоты. Процесс сочетает в себе значительные экологические и экономические выгоды синтеза как лактида, так и PLA в расплаве, а не в растворе, и, в первые, получили коммерчески жизнеспособный биоразлагаемый товарный полимер, полученный из возобновляемых ресурсов. Процесс начинается с молочной кислоты, полученного путем ферментации декстрозы, с последующим проведением непрерывной реакции конденсации водного раствора молочной кислоты для получения форполимера ПМК с низкой молекулярной массой (рисунок 3).

Далее, низкомолекулярные олигомеры превращаются в смесь стереоизомеров лактида с использованием катализатора для повышения скорости и селективности реакции внутримолекулярной циклизации.

Затем смесь расплавленного лактида очищают с помощью вакуумной перегонки. И, наконец, получают высокомолекулярный полимер с использованием органо-оловянных катализаторов путем полимеризации с раскрытием кольца лактида в расплаве, данный метод позволяет полностью отказаться от использования дорогостоящих и экологически небезопасных растворителей.

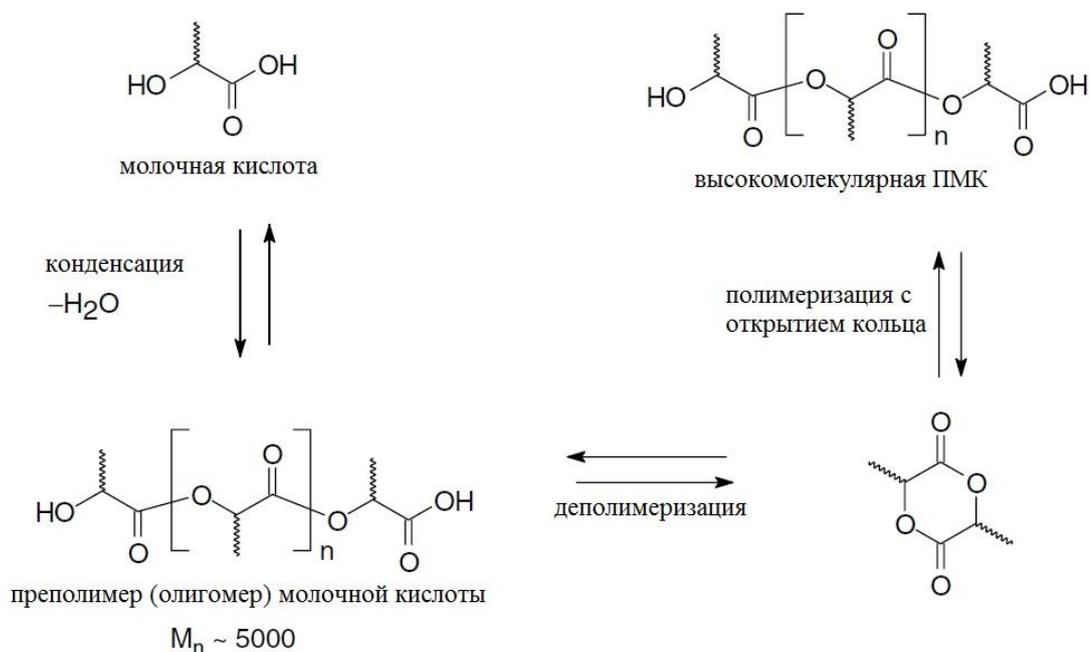


Рисунок 3 – Схема производства ПМК с помощью форполимера и лактида [4]

После завершения полимеризации, любой оставшийся мономер удаляют под вакуумом и возвращают в начало процесса (рисунок 4) [4].

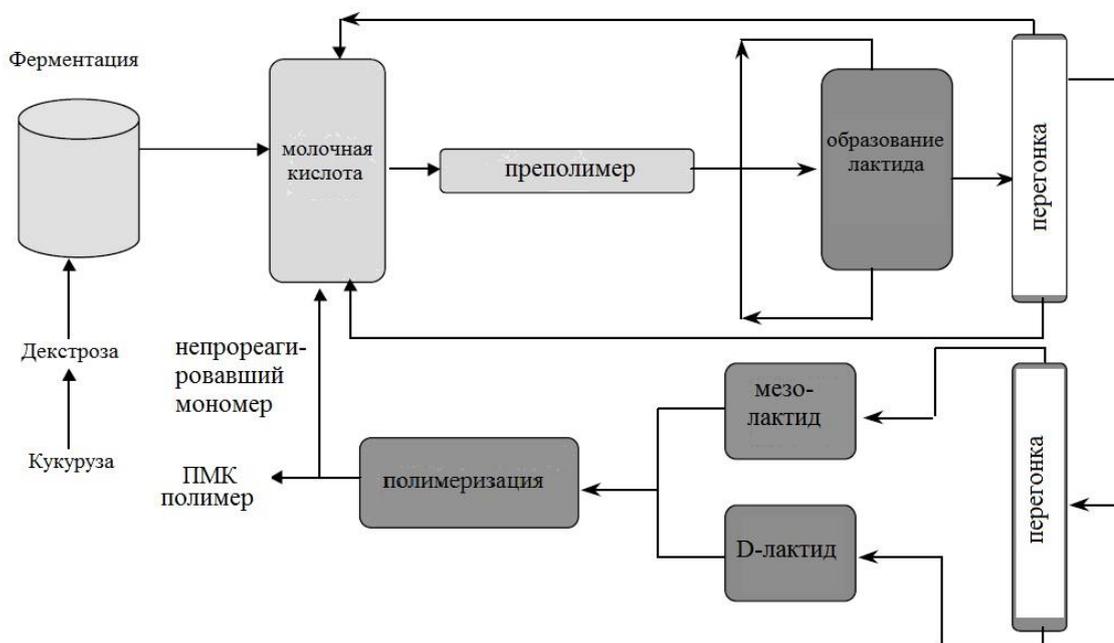


Рисунок 4 – Процесс получения полимолочной кислоты без растворителя [4]

## 1.2 Методы получения лактида

Лактид или 3,6-диметил-1,4-диоксан-2,5-дион представляет собой циклический димер молочной кислоты. Лактид является промежуточным продуктом в многочисленных промышленных процессах производства полимолочной кислоты, биологически разлагающийся полиэфир, производимый из возобновляемых ресурсов.

Один из путей для промышленного синтеза лактида состоит из двухступенчатого процесса полимеризации/деполимеризации. Молочная кислота изначально полимеризуется с получением цепей, имеющие низкие молекулярные массы (олигомеры), а затем эти цепи нагреваются для того, чтобы деполимеризовать их и получить лактида. Лактид восстанавливается в паровой фазе.

В одном из патентов [6] представлен способ получения циклического лактона путем нагревания олигомера соответствующей оксикарбоновой кислоты при пониженном давлении в присутствии катализатора и соединения фосфора, таким как органический фосфит, дифосфит или фосфит, в качестве стабилизатора. Этот документ показывает использование соли металла (фосфит-аниона  $\text{PO}_3^{3-}$ ) в качестве катализатора в производстве лактида с низкой степенью рацемизации.

Лактид образуется в процессе производства олигомеров молочной кислоты. В документе [7] описывается, что концентрация лактида в олигомере является функцией от длины цепей образующейся молочной кислоты. Кинетика формирования лактида и его перегонка зависит от длины цепей олигомера молочной кислоты [5].

В процессе циклизации и дистилляции лактида с помощью тонкопленочной технологии, то есть в реакторе, который обеспечивает максимальную площадь поверхности испарения относительно объема жидкости, для получения лактида обычно используют такие катализаторы, как олово или цинковая пыль, олово или хлориды цинка, или органические

соли олова или цинка и органических кислот, содержащих от 1 до 20 атомов углерода. Эти катализаторы не являются полностью удовлетворительными в производстве лактида из олигомера молочной кислоты.

Это объясняется тем, что двухвалентное олово ( $\text{Sn}^{2+}$ ), используемое в виде оксида лишь совсем незначительно увеличивает кинетику циклизации и быстро окисляется с получением  $\text{Sn}^{4+}$ , который гораздо менее реакционно активный. Когда двухвалентное олово используется в виде органического соединения олова, такое как октоат олова, то последний быстро разлагается при высокой температуре ( $> 200\text{ }^\circ\text{C}$ ), окисляется с получением  $\text{Sn}^{4+}$  и теряет свою реакционную способность. Это разложение сопровождается рацемизацией молочной кислоты и образованием окрашенных соединений. Кроме того, органическая часть, такая как 2-этил-гексановая кислота, может захватываться паровой фазой и загрязнять лактид.

Что касается галогенидов олова, такие как  $\text{SnCl}_2$ , их каталитическая сила также невелика, и они быстро окисляются до  $\text{Sn}^{4+}$ . Кроме того, галогенид-анион, такой как  $\text{Cl}^-$ , имеет высокую коррозионную активность и требует специального оборудования, такого как эмалированные реактора [5].

Патент [4] описывает способ получения лактида из олигомеров молочной кислоты, данный способ включает в себя следующие этапы:

- (а) нагревание олигомера молочной кислоты в присутствии катализатора при температуре  $150\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$  при давлении менее чем  $0,01\text{ МПа}$ ,
- (б) перегонку лактида, полученного на стадии (а),
- (в) конденсацию и выделение лактида,

отличающийся тем, что катализатор представляет собой соль металла фосфита анион  $\text{PO}_3^{3-}$ , в котором металл выбран из группы, состоящей из олова, алюминия, цинка, титана и циркония.

Существуют и другие методы получения лактид, например, метод получения лактида без использования растворителя [8]. В данном методе в качестве исходного материала применяется D, L-молочная кислота; D, L-

лактида синтезируется циклодегидратацией в среде снижения давления с использованием катализатора, в смешанном растворителе.

Метод делится на два этапа:

- 1) олигомер молочной кислоты получают путем прямой поликонденсацией молочной кислоты;
- 2) олигомер молочной кислоты деполимеризуется при относительно высокой температуре до образования лактида.

Условия проведения реакции: использование катализатора составляет 1,5 % от молочной кислоты; смешанный растворитель представляет собой смесь растворителей с низкой и высокой температурой кипения; добавление количества растворителя с низкой температурой кипения составляет 10–20 % от молочной кислоты, в то время содержание растворителя с высокой температурой кипения составляет 15–25 % молочной кислоты; температура разложения поддерживают в интервале от 250 – 280 °С, и время разложения составляет от 2 часов до 3-х часов; поддерживается вакуум 600–760 мм. рт. ст. Метод имеет преимущества относительно – высокий выход продукта; выход лактида может достигать 23,6 %; к тому же, чистота лактида также относительно высока [8].

Существует также метод получения L,L-, D,D-, D,L- или мезо-дилактида, включающий поликонденсацию и/или полипереэтерификацию L-, D- или D, L-молочной кислоты или ее сложных эфиров для получения высокомолекулярных сложных полиэфиров L-, D- или D, L-молочной кислоты (полимолочной кислоты) и их циклической деполимеризации полимолочной кислот с образованием дилактидов, в результате которой могут быть получены высокомолекулярные полиэферы L-, D- или D, L-молочной кислоты в присутствии устойчивых к гидролизу соединений металлов, действующих в качестве катализатора.

В качестве катализаторов используют устойчивые к гидролизу соединения металлов титана, циркония и олова. Преимуществом данного способа является то, что в результате такой деполимеризации получают

очень чистый лактид и нет необходимости дальнейшей очистки лактида перед его полимеризацией [9].

#### **1.4 Физико-химические методы анализа сырья и продуктов процесса деполимеризации**

Для контроля процесса деградации полимера, применяют различные физико-химические методы анализа. При деградации биополимеров происходит ухудшение механических свойств полимера, уменьшение его молекулярной массы, сорбция воды, а также потеря массы полимера.

Исходные молекулярные массы полимеров обычно определяют методом вискозиметрии [36], который заключается в определении вязкости полимера. Преимущества данного метода: простота экспериментальной техники, малое время измерений, возможности проводить измерения с различными классами полимеров и в различных растворителях. В тоже время данный метод не является абсолютным и нуждается в градуировке.

Молекулярно-массовое распределение (ММР) полимеров (полидисперсность полимеров) – соотношение количеств макромолекул различной молекулярной массы в данном образце полимера. Существование ММР обусловлено статистическим характером реакций образования полимеров, деструкции и модификации. Молекулы биополимеров имеют, как правило, одинаковую молекулярную массу. ММР оказывает существенное влияние на макроскопические свойства полимеров, и прежде всего на механические. Знание ММР дает дополнительную информацию о механизмах образования и превращения макромолекул. Молекулярно-массовое распределение полимеров определяется методом гель-проникающей хроматографии [36] или методом эксклюзионной хроматографии [37].

Состав и структуру полимера определяют такими методами, как ядерно-магнитный резонанс [38, 39, 40], инфракрасная спектроскопия [41] и комбинационного рассеивания [42], а также газожидкостная хроматография.

Ядерно-магнитный резонанс применяют для определения состава смесей полимеров, включающих определенные полимерные компоненты, обладающие разными средними молярными массами [43]. С помощью инфракрасной спектроскопии определяют функциональный состав полимера, с помощью хроматографии можно определить наличие примесей в составе полимера.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) дает представление о строении полимерного материала и его изменении под воздействием различных факторов, связанных с условиями переработки: температуры, нагрузки, ориентирования и др. Контроль структуры полимера в технологии его получения позволяет выбирать оптимальные условия синтеза полимеров с заданными свойствами. В ходе воздействия на полимер можно сразу получать информацию о фазовых переходах и конформациях макромолекул. Дифракция R-лучей под малыми углами позволяет судить о структурной упорядоченности в расположении макромолекул и их частей в области ближнего и дальнего порядка, о плотности аморфных прослоек и дефектности кристаллических структур. Все это важно для прогнозирования поведения полимера при термомеханических воздействиях в условиях переработки.

РСА позволяет провести фазовый анализ полимеров. Частным случаем рентгеновского фазового анализа является определение, так называемой, рентгеновской степени кристалличности полимеров. Между этой характеристикой и некоторыми свойствами полимеров (плотность, твердость, предел текучести расплава и др.) существует связь. Но изменением только степени кристалличности нельзя объяснить поведение полимеров в различных условиях. Требуются еще дополнительные сведения об изменении надмолекулярной структуры, получаемые другими методами. Рентгеновская степень кристалличности не всегда совпадает с такой же характеристикой, определенной другими методами: ЯМР-спектроскопией, дилатометрией, термическими методами и др.

В процессе эксплуатации или хранения полимеров под действием среды, тепловой или механической энергии могут протекать следующие основные процессы: химическая деструкция полимера, приводящая к изменению молекулярной массы полимера; десорбции из полимеров стабилизаторов, пластификаторов и т.д.; изменение физической структуры полимера и т.д.

Методы термического анализа (дифференциальный термический анализ, дифференциально-сканирующая калориметрия, термогравиметрия (ТГ)) могут быть использованы для определения фазовых переходов, радиационных повреждений полимерных материалов, процессов сшивки, окисления и деструкции. Математической обработкой ТГ кривых можно рассчитать кинетические параметры процесса деструкции: энергию активации и порядок реакции [44]. Термические свойства полимолочной кислоты в полукристаллическом состоянии можно измерять методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и ДСК с регулировкой температур [45, 46]. Термическую стабильность полимера обычно контролируют по изменениям масс с помощью термогравиметрического анализа (ТГА). Механические свойства аморфной полимолочной кислоты анализируют методом динамо-механического анализа.

Для получения полилактида в основном используют D- и L-формы лактида. При помощи газовой хроматографии возможно определение количественного содержания данных форм в сырье. Контролировать содержание микропримесей в сырье возможно методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [47] и газовой хроматографии (ГХ) [48].

Каждый из выше приведенных методов имеет не только свои достоинства, но и недостатки. Например, хроматографические методы (ВЭЖХ и ГХ) позволяют разделять сложные смеси веществ быстро и полно, методы очень чувствительны на малые концентрации веществ, однако они сложны в аппаратном оформлении, для каждой смеси веществ необходим индивидуальный подбор элюентов.

Для определения молекулярной массы применяют метод гелепроникающей хроматографии (ГПХ). Этот метод имеет преимущество перед другими методами определения молекулярной массы и параметров молекулярно-массового распределения (ММР) полимеров и олигомеров в быстрой и точности анализа. Но, не смотря на все преимущества этого метода, он все-таки не лишен недостатков. Одним из основных недостатков этого метода является его относительность, то есть для определения параметров ММР полимеров и олигомеров прибор необходимо откалибровать.

Самым простым в применении методом для определения молекулярной массы является метод вискозиметрии. К достоинствам его относятся несложное аппаратное оформление и быстрота определения, недостаток – чувствительность к наличию разветвлений в полимере, неоднородности макромолекул по химическому строению и конфигурации, существованию надмолекулярных структур (агломератов) в растворе и др.

При помощи ИК-спектроскопии можно определить только наличие каких-либо функциональных групп в веществе, данный метод не дает представления о пространственной структуре соединения, однако это можно определить с помощью ЯМР-спектроскопии. Основные недостатки ЯМР – дороговизна и низкая чувствительность, по сравнению с большинством других экспериментальных методов (оптическая спектроскопия, флюоресценция и т.п.). Последнее приводит к тому, что для усреднения шумов сигнал нужно накапливать долгое время. В некоторых случаях ЯМР-эксперимент может проводиться в течение даже нескольких недель.

Очень важно контролировать получаемые в результате деполимеризации продукты (лактид, молочная кислота и олигомер молочной кислоты). Для контроля молочной кислоты используют вольтамперометрические, спектрофотометрические, титриметрические методы анализа, а также методы ВЭЖХ и ГХ-МС. Для определения чистоты лактида в основном используют хроматографические методы (ВЭЖХ и ГХ-

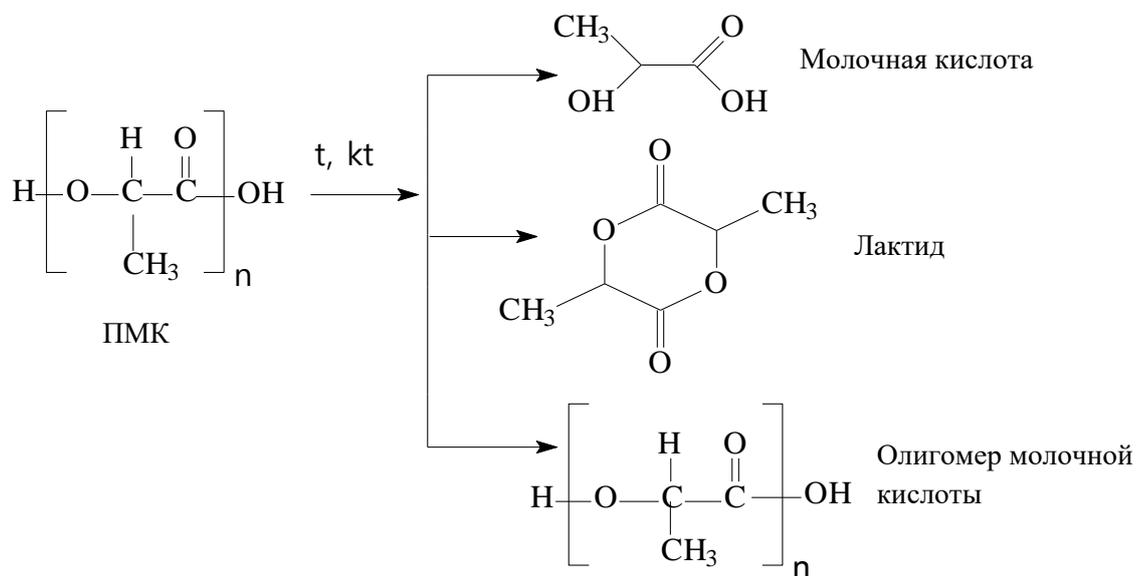
МС). Олигомер молочной кислоты можно определять методом жидкостной хроматографии.

Приведенные в данном разделе физико-химические методы исследования позволяют контролировать процесс протекания деградации биополимеров. С их помощью можно оценить насколько полно происходит деструкция полимера, и до каких продуктов он разлагается.

## 2 Объекты и методы исследования

### 2.1 Характеристика продуктов, исходного сырья и полупродуктов

Процесс деполимеризации полимолочной кислоты протекает по следующей схеме:



Для процесса деполимеризации сырьем является полилактид и катализатор ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{SbO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др.).

Полимолочная кислота – это линейный алифатический полиэфир, производится из мономера – молочной кислоты, которую в свою очередь получают из лактозы (или молочный сахар), полученной из возобновляемых растительных источников, таких как крахмал и сахар. Строительным звеном для ПМК является молочная кислота (2-гидроксипропановая кислота), которая может существовать в виде оптически активных D- или L-энантиомеров [36]. ПМК обладает высокой прочностью, хорошей устойчивостью к воздействию масел [49].

Из-за хиральной природы молочной кислоты, существует несколько различных форм полилактида: L-полилактид (L-ПЛА) – это продукт, полученный полимеризацией L,L-лактида (также известный как L-лактида).

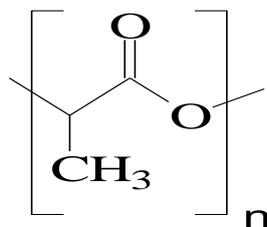


Рисунок 6 – Структурная формула полимолочной кислоты

L-ПЛА имеет степень кристалличности около 37 %, температуру стеклования 60-65 °С, температуру плавления 173-178 °С и модуль упругости при растяжении 2,7-16 ГПа. Термостойкий ПЛА выдерживает температуру 110 °С. ПЛА растворим в хлорсодержащих растворителях, горячем бензоле, тетрагидрофуране и диоксане.

Полимолочная кислота может быть переработана, как и большинство термопластов в волокно (например, с использованием обычных способов формования из расплава) и пленку. ПЛА имеет аналогичные механические свойства полимера как ПЭТ, но имеет значительно более низкую максимальную температуру непрерывного использования. Ранее для ПЛА был определен предел прочности на разрыв для 3-D печати. Было обнаружено, что он широко варьируется в зависимости от условий печати, которые были опробованы при помощи RepRap 3-D принтера. Результаты недавних исследований показали, что при печати предел прочности на разрыв равен около 50 МПа.

Температура плавления L-ПЛА может быть увеличена на 40-50 °С, а его температура тепловой деформации может быть увеличена приблизительно до 60–190 °С за счет физического смешивания полимера с D-ПЛА (D-полилактид). D-ПЛА и L-ПЛА образуют весьма регулярные стереокомплексы с повышенной степенью кристалличности. Стабильность температуры максимизируется при соотношении изомеров 1:1, но даже при более низких концентрациях 3-10 % D-ПЛА, по-прежнему наблюдается значительное улучшение. В последнем случае, D-ПЛА выступает в качестве агента зародышеобразования, тем самым увеличивая скорость

кристаллизации. Биодegradация D-ПЛА происходит медленнее, чем для ПЛА за счет более высокой кристалличности D-ПЛА [50].

ПМК подвергается термическому разложению при температурах  $> 200$  °С, путем гидролиза, лактидной реформации, окислительно-основного разрыва цепи и меж- или внутримолекулярных реакций переэтерификации. ПМК успешно применяется для изготовления хирургических имплантатов и систем доставки лекарственных средств. Применение биоразлагаемых пластиков в настоящее время привлекает к себе большое внимание в области производства термоформованной продукции и биаксиально-ориентированной пленки [1].

ПЛА может быть обработан методом экструзии, например, 3D-печать, литьем под давлением. Так как полимер способен деградировать в безопасную молочную кислоту, его использует в качестве материала для изготовления медицинских имплантатов в виде якорей, винтов, пластин, штифтов, прутков, а также сеток. В зависимости от конкретного типа используемого сырья, ПЛА разлагается внутри тела человека в течение от 6 месяцев до 2 лет. Такое постепенное разрушение полимера желательно для опорной конструкции, так как нагрузка на тело переносится постепенно (например, кости), пока данная область заживает.

ПЛА может быть также использован в качестве разлагаемого упаковочного материала, отформованного впрыскиванием или литьем. Из данного материала может быть сделана посуда и пакеты. ПЛА в виде пленки при нагревании сжимается, что позволяет использовать его в термоусадочных трубках. Это применяется для производства рыхлой упаковки, мешков для компоста, упаковки пищевых продуктов и одноразовой посуды. В виде волокон и нетканых текстильных изделий ПЛА также имеет много потенциальных применений, например, в качестве обивки, одноразовой одежды, тентов, предметов женской гигиены и подгузников.

Рацемический и регулярный L-ПЛА имеет низкую температуру стеклования, что нежелательно. Стереоккомплекс из D-ПЛА и L-ПЛА имеет более высокую температуру стеклования, придавая ему более высокую механическую прочность. Такой полимер имеет широкий спектр применения, например, для производства тканых рубашки (стойких к утюжке), лотков для микроволновой печи и даже инженерных пластиков (в данном случае стереоккомплекс смешивается с резиноподобным полимером, таким как АБС-пластик). Такие смеси также имеют хорошую стабильность формы и визуальную прозрачность, что делает их полезными для применения в упаковке. Прогресс в области биотехнологии привел к развитию промышленного производства энантиомера в D-форме, до недавнего времени производство которого не было возможно. Существует также D,L-полилактид – он используется для производства каркасов для костной инженерии [50].

Оксид цинка – это неорганическое соединение с формулой  $ZnO$ , представляющее собой белый порошок, который не растворяется в воде. Он широко используется в качестве добавки в многочисленных материалы и изделия, в том числе каучуки, пластмассы, керамику, стекло, цемент, смазочные материалы, краски, мази, клеи, герметики, пигменты, продукты питания, аккумуляторные батареи, ферриты, антипирены и ленты для оказания первой помощи. Он встречается в природе в виде минерала цинкита, но большая часть оксида цинка производится синтетически [51]. Как правило, оксид цинка используются для утилизации ПЛА при помощи деполимеризации [52].

Продуктами реакции деполимеризации являются лактида и молочная кислота.

Обезвоженный, циклический димер молочной кислоты, называется лактид (3,6-диметил-1,4-диоксан-2,5-дион). Из-за двух асимметрических атомов углерода в молекуле лактид существует в трех различных формах (рисунок 7).

В дополнение к трем диастереомерным структурам, упомянутых выше, также существует рацемат D-лактида и L-лактида: рац-лактид или D,L-лактид (табл. 2).

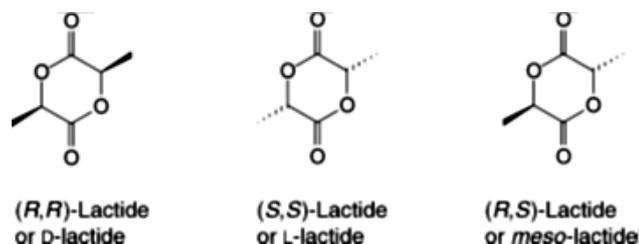


Рисунок 7 – Изомеры лактида

Таблица 2 – Физические свойства лактида

	Единицы измерения	D-лактид	L-лактид	Мезо-лактид	Рац-лактид
Молекулярная масса	г/моль	144,12	144,12	114,12	
Температура плавления	°С	96–97	96	53	125
Температура кипения	°С				142 (20мбар)
Теплота сгорания	Дж/г		146	128	185
Теплота парообразования	кДж/моль		63		
Плотность	г/мл		1,32–1,38	1,32–1,38	
Вязкость	мПа		2,71 (110 °С); 2,23 (120 °С); 1,88 (130 °С)		

Молочная кислота представляет собой органическое соединение с формулой  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ . Это белое, растворимое в воде твердое вещество или прозрачная жидкость, которая производится как естественно, так и синтетически. Из-за гидроксильной группы, примыкающей к карбоксильной группе, молочная кислота классифицируется как альфа-оксикислота.

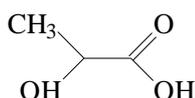


Рисунок 8 – Структурная формула молочной кислоты

В растворе она может отдавать протон из карбоксильной группы, в результате чего получается лактат-ион  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2^-$ .

Молочная кислота является хиральной, состоящей из двух оптических изомеров. Один из них известен как L-(+)-молочная кислота или (S)-молочная кислота и другим ее зеркальным отображением является D-(-)-молочная кислота или (R)-молочная кислота. Смесь в равных количествах двух изомеров называется D,L-молочная кислота, или рацемическая молочная кислота.

Молочная кислота гигроскопична. D,L-молочная кислота смешивается с водой и этанолом при температуре выше ее температуры плавления, которая составляет около 17–18 °С. D-молочная кислота и L-молочная кислота имеют более высокую температуру плавления.

В промышленности брожение молочной кислоты осуществляют молочнокислые бактерии, которые преобразовывают простые углеводы, такие как глюкоза, сахароза, или галактозы в молочную кислоту.

В медицине лактат является одним из основных компонентов лактированного раствора Рингера и раствора Хартманна. Эти внутривенные жидкости состоят из катионов натрия и калия, а также лактата и хлорид-анионов в растворе дистиллированной воды. Чаще всего он используется для инфузионной терапии при потере крови из-за травмы, хирургического вмешательства или ожогов.

Две молекулы молочной кислоты могут образовывать лактон лактида путем удаления молекулы воды. В присутствии катализаторов лактид полимеризуется до атактического или синдиотактического полилактида (ПЛА), который является биологическиразлагаемым полиэфиром. ПЛА является примером пластика, который не является производным нефтехимической промышленности.

Молочная кислота также используется в фармацевтической промышленности для производства водорастворимых лактатов из нерастворимых активных ингредиентов. Они находят дальнейшее применение в местных препаратах и косметических средствах [54].

Лактид-сырец и олигомер молочной кислоты являются основными полупродуктами процесса деполимеризации полимолочной кислоты.

Олигомер молочной кислоты образуются из молочной кислоты, возобновляемого материала, полученного путем ферментации сахарозы или глюкозы. Реакция олигомеризации молочной кислоты называется реакцией поликонденсации или реакцией полиэтерификации. Поскольку молекула молочной кислоты является бифункциональной (она представляет собой гидроксикислоту), она является единственным реагентом реакции поликонденсации. Мономеры молочной кислоты реагируют друг с другом с образованием длинных цепочек олигомеров посредством удаления воды. Полимеризация молочной кислоты приводит к возникновению линейной цепи олигомера со средней молекулярной массой, которая зависит от условий процесса [55]. Олигомер имеет молекулярную массу около 2000 [56].

В процессе деполимеризации олигомера молочной кислоты образуется лактид-сырец, который содержит большое количество примесей. Для получения высокомолекулярной полимолочной кислоты необходим лактид с высокой степенью чистоты. Лактид может быть доведен до требуемой степени чистоты путем использования способа перекристаллизации. Для перекристаллизации используются такие растворители как метанол, этанол, этилацетат, бутилацетат и другие [57].

## **2.2 Методика проведения деполимеризации полимолочной кислоты**

Процесс деполимеризации полилактида в присутствии катализаторов проводят на лабораторной установке для вакуумной перегонки (рисунок 9) при температуре паров в реакционной колбе 180-200 °С и разрежении 5–15 мбар.

Сырье (полилактид) в количестве 3-5 г и катализатор в количестве 1 % (масс.) от массы полилактида загружают в круглодонную колбу, собирают установку, как показано на рисунке 9, включают электрическую плитку и

устанавливают температуру 250 °С, включают вакуумный насос и проводят процесс деполимеризации до полного разложения сырья. Затем полученный продукт из приемника подвергают перекристаллизации из этилацетата для удаления примесей и сушат в вакуумном сушильном шкафу в течение суток.

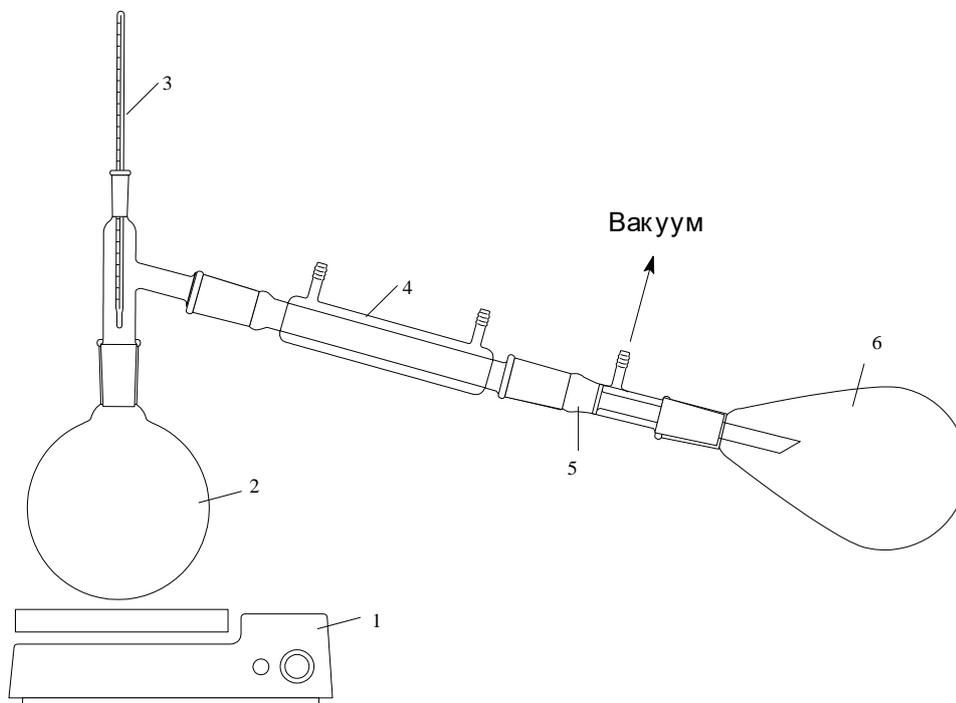


Рисунок 9 – Лабораторная установка для деполимеризации полилактида:  
1- электрическая плитка, 2 – круглодонная колба, 3 – термометр, 4 – воздушный холодильник, 5 – вакуумная насадка, 6 - приемник

### 2.3 Методика получения олигомера молочной кислоты

Процесс получения олигомера (олигомеризация молочной кислоты) проводят на роторном испарителе (рисунок 10) при температуре 154 °С и разрежении 35 мбар.

Сырье ( 80 %-ную молочную кислоту) в количестве 30 мл загружают в реакционную колбу, собирают установку, как показано на рисунке 8, устанавливают температуру 154 °С, включают вакуумный насос и в течение 1,5 часов отгоняют воду. Затем в полученную концентрированную молочную кислоту добавляют катализатор (ZnO) в количестве 1 % от массы молочной кислоты и при тех же условиях проводят олигомеризацию.

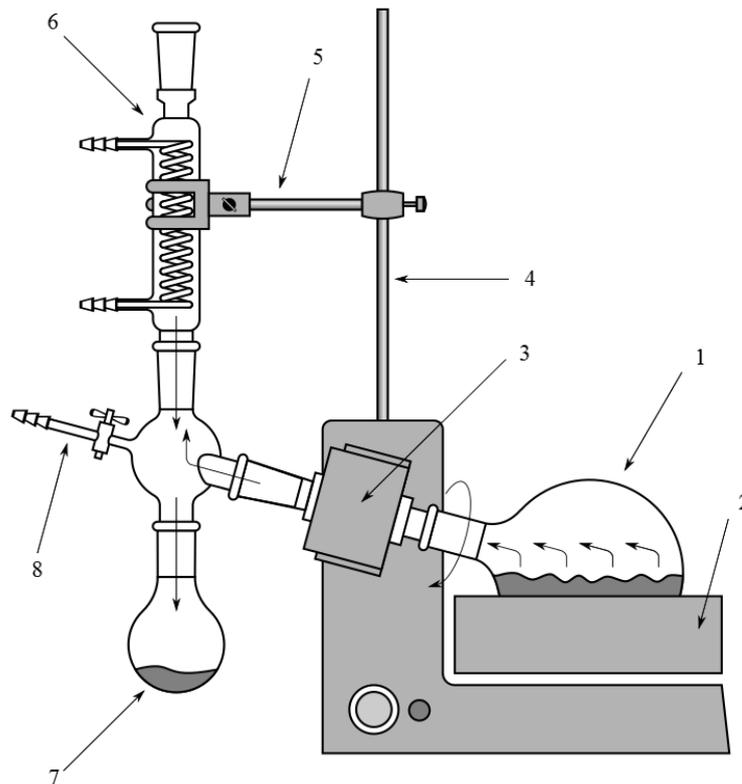


Рисунок 10 – Роторный испаритель:

1 – круглодонная колба, 2 – масляная баня, 3 – двигатель, 4 – штатив, 5 – лапка, 6 – обратный холодильник, 7 – приёмник, 8 – кран для сброса вакуума.

## 2.4 Методика определения плотности молочной кислоты денсиметрическим способом

Сущность метода заключается в погружении ареометра в испытуемый продукт, снятии показания по шкале ареометра при температуре определения 20 °С.

Пробу объемом 0,25 или 0,50 дм<sup>3</sup> помещают в сухой цилиндр, который устанавливают на ровной горизонтальной поверхности, затем измеряют температуру пробы. Отсчет показаний температуры проводят не ранее, чем через 2-4 мин после опускания термометра в пробу.

Сухой и чистый ареометр опускают медленно в исследуемую пробу, погружая его до тех пор, пока до предполагаемой отметки ареометрической шкалы не останется 3-4 мм, затем оставляют его в свободно плавающем состоянии. Ареометр не должен касаться стенок цилиндра. Проводят два последовательных отсчета показаний плотности ( $\rho_1$  и  $\rho_2$ ). При отсчете

показаний плотности глаз должен находиться на уровне мениска. Отсчет показаний проводят по верхнему краю мениска.

За среднее значение показаний ареометра при температуре исследуемой пробы принимается среднеарифметическое значение результатов двух показаний  $\rho_1$  и  $\rho_2$  [58].

## **2.5 Методика определения молочной кислоты методом кислотно-основного титрования**

Для определения концентрации молочной кислоты готовят 5 растворов молочной кислоты в воде с точно известной концентрацией (табл. 3).

В условиях эксперимента титрование растворов молочной кислоты проводят раствором NaOH (0,2 н). Индикацию конечной точки титрования осуществляют с помощью фенолфталеина. Титрование проводят до появления малиновой окраски в растворе, не исчезающей в течение 30 секунд. По полученным данным при титровании получают зависимость объема щелочи, пошедшего на титрование, от массы молочной кислоты, содержащейся в образце.

Таблица 3 – Приготовление растворов молочной кислоты в воде

№ раствора	Объем МК, мл	Объем воды, мл	Концентрация МК в растворе, г
1	0,05	10 мл	0,00595
2	0,10		0,01190
3	0,15		0,01785
4	0,20		0,02380
5	0,25		0,02975

## 2.6 Методика определения лактида и полимолочной кислоты методом ИК-спектроскопии

Для проведения анализа на ИК-спектрометре проводят пробоподготовку исследуемых образцов: лактид очищают от примесей перекристаллизацией из этилацетата. Образцы снимают на ИК-спектрометре в твердом виде.

Таблица 4 – Инфракрасные колебания аналитического значения для различных функциональных групп лактида и полилактида

Функциональная группа	Волновое число, см <sup>-1</sup>	
	Лактид	Полилактид товарный
Валентные колебания:		
О-Н	3561 3559	3703
CH <sub>3</sub> (асим.)	2990 2936 2986	2992 2943
CH <sub>3</sub> (сим.), СН	2908	
СН	3005	
С=О	1745 1769	1743
С-О-С	1180 1082 1041	1180 1080 1043
СС	1496	
СС, СО	1437 1409	
Деформационные колебания:		
О-Н	1358 1452	1358 1450
CH <sub>3</sub> (асим)	1503	
CH <sub>3</sub> , СОН, СН	1496 1437 1409	
ССС, СС	1107 1050	
ССС, СОСО	744	
СОН, ССО, ССС	640	
ССС, ССО	499	

В результате проведенного анализа получают ИК-спектры образцов, которые расшифровывают с помощью аналитических таблиц (табл. 4.),

определив основные полосы поглощения для функциональных групп, содержащихся в лактиде и полилактиде.

## **2.7 Методика определения молекулярной массы олигомера молочной кислоты и полилактида вискозиметрическим методом**

Для определения молекулярной массы полимера и олигомера молочной кислоты необходим капиллярный стеклянный вискозиметр ВПЖ-4 с диаметром капилляра 0,34 мм.

Перед определением молекулярной массы образцов вискозиметр необходимо тщательно промыть и высушить. Сначала вискозиметр промывают несколько раз бензином или петролейным эфиром. После растворителя его промывают водой и заливают не менее чем на 5-6 часов хромовой смесью. После этого вискозиметр промывают дистиллированной водой и сушат.

Навеску образца массой 0,2322 г растворяют в 20 мл хлороформа и измеряли время истечения этого раствора до трех воспроизводимых результатов. Затем исходный раствор разбавляют и проводят следующее измерение. Раствор разбавляют до тех пор, пока рассчитанная относительная вязкость находилась в пределе 1,1-1,5.

Молекулярную массу вычисляют с помощью уравнения Марка – Хувинка (1):

$$[\eta] = KM^{\alpha} \quad (1)$$

Константы  $K$  и  $\alpha$  определяются по справочным данным при температуре проведения эксперимента.

Относительную вязкость находят как отношение времени истечения раствора олигомера ко времени истечения растворителя по уравнению (2).

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{t}{t_0} \quad (2)$$

Удельная вязкость определяют по уравнению (3):

$$\eta_{уд} = \frac{t-t_0}{t_0} = \eta_{отн} - 1 \quad (3)$$

Затем строят график зависимости  $\eta_{уд}/C$  от концентрации. Отрезок, который отсекает прямая линия на оси ординат, равна характеристической вязкости полимера.

Далее определяют молекулярную массу полимера по формуле (4):

$$M = \left(\frac{[\eta]}{K}\right)^{\frac{1}{\alpha}}, \quad (4)$$

где  $K = 0,00047$ ,  $\alpha = 0,67$ , при температуре  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## **4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение**

Перспективность научного исследования определяется не столько масштабом открытия, оценить которое на первых этапах жизненного цикла высокотехнологического и ресурсоэффективного продукта бывает достаточно трудно, сколько коммерческой ценностью разработки. Проведение деполимеризации полилактида является коммерчески привлекательным проектом, потому что продукт, получаемый в результате данного процесса (лактид), востребован рынком, а технология проведения деполимеризации отвечает современным требованиям в области ресурсоэффективности и ресурсосбережения, так как сырьем могут являться полимерные отходы из полилактида.

### **4.1 Предпроектный анализ**

#### **4.1.1 Потенциальные потребители лактида**

Лактид является циклическим димером молочной кислоты и промежуточным продуктом в процессе получения биоразлагаемых гомо- и сополимеров с высокой молекулярной массой.

Основным направлением использования лактида является получение биорезорбируемого полимера – полилактида. Важным достоинством полилактида является и то, что он представляет собой прозрачный, бесцветный термопластичный полимер, который может быть переработан всеми способами, применяемыми для переработки известных термопластов. Из листов можно термоформовать подносы, тарелки, получать пленку, волокно, упаковку для пищевых продуктов, имплантанты для медицины. При соответствующей пластификации полилактид становится эластичным и имитирует полиэтилен, пластифицированный поливинилхлорид или полипропилен. Срок службы полимера увеличивается с уменьшением

мономера в его составе, а также после ориентации, которая повышает прочность, модуль упругости и термостабильность.

Также возможно получение сополимера лактида и гликолида. Биополимеры на основе гликолевой и молочной кислоты с добавлением пластификаторов используются для получения гибких, прочных, биоразлагаемых шовных материалов, микрососудов, имплантатов и т.д [62].

Потребителями лактида являются юридические лица, производящие продукцию на его основе. Для них критериями сегментирования являются: отрасль, выпускаемая продукция.

Благодаря стремлению решить экологические проблемы, а также снизить зависимость полимерной отрасли от ископаемых сырьевых продуктов, цены на которые постоянно растут, рынок биополимеров активно расширяется.

Наибольший рост мирового рынка биоразлагаемых полимеров, согласно прогнозам аналитиков, ожидается в течение ближайших пяти лет. Мировой рынок биоразлагаемых полимеров в 2011 году оценивался в 1,484 млрд долларов, в 2016 году его объем в денежном выражении достигнет 4,14 млрд долларов. Есть и более смелые прогнозы. Так, аналитики IBAW считают, что уже к 2020 году производство биоразлагаемых пластиков превратится в глобальный бизнес стоимостью 38 млрд долларов. Сегмент упаковочных биоматериалов составляет около 70 % общего объема рынка, что вполне объяснимо, так как широкое использование экологически безопасного и «самоутилизируемого» материала в качестве пищевой упаковки предпочтительнее по сравнению с полимерами из нефти или природного газа. К 2016 году ожидается незначительное уменьшение доли данного сектора до 65 %. В 2011 году в денежном выражении производство биополимеров для упаковки составило 1,04 млрд долларов, а в 2016 году оно увеличится до 2,7 млрд долларов.

Другой сегмент – производство волокон/ткани – также продемонстрирует существенный рост в течение прогнозируемого периода,

особенно в секторе продуктов гигиены. Использование биоразлагаемых полимеров при производстве волокон и ткани в 2011 году оценивалось в 213,4 млн долларов, а в 2016 году, согласно прогнозам, достигнет 692,8 долларов. Таким образом, наиболее значительный рост мирового рынка биопластиков ожидается в секторах упаковки и волокон/нитей [63].

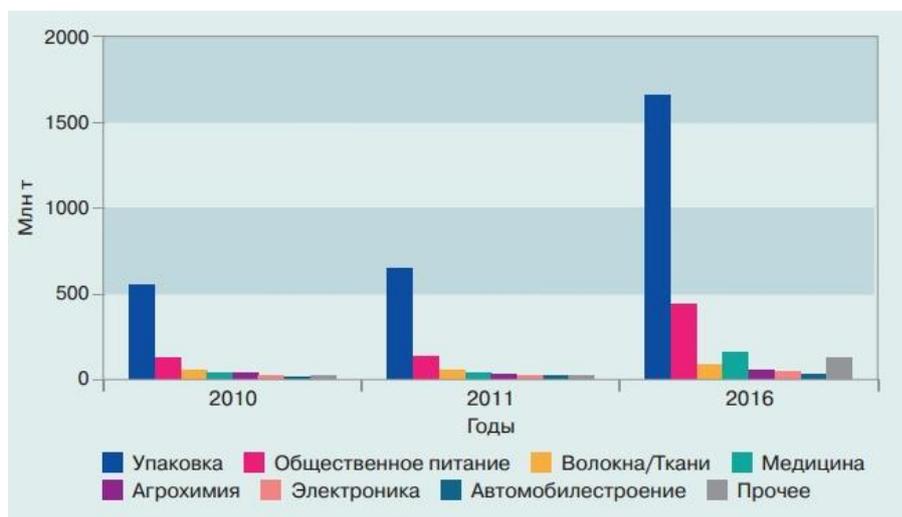


Рисунок 24 – Производство биопластиков в отдельных секторах

К отраслям, в которых используется полилактид, относятся легкая, медицинская, и химическая промышленности. Ассортимент продукции на основе лактида разнообразен и зависит от области применения того или иного продукта.

На рисунке 25 представлена карта сегментирования рынка производства полилактида.



### 4.3.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Анализ трех конкурирующих иностранных лабораторий по проведению деполимеризации полилактида провели с помощью оценочной карты, приведенной в таблице 35.

Таблица 35 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических разработок

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б <sub>ф</sub>	Б <sub>к1</sub>	Б <sub>к2</sub>	К <sub>ф</sub>	К <sub>к1</sub>	К <sub>к2</sub>
1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Технические критерии оценки ресурсоэффективности</b>							
1. Чистота получаемого лактида (выход лактида)	0,7	3	5	4	2,1	3,5	2,8
2. Содержание D,L-формы изомеров лактида (в зависимости от формы изомера лактида изменяется область его применения)	0,05	5	5	5	0,25	0,25	0,25
3. Содержание молочной кислоты в лактиде (присутствие молочной кислоты осложняет дальнейшее использование лактида в качестве сырья для полимеризации)	0,03	5	5	5	0,15	0,15	0,15
4. Безопасность (отсутствие в лактиде растворителей)	0,02	5	4	5	0,1	0,08	0,1
5. Цвет	0,02	5	5	5	0,1	0,1	0,1
<b>Экономические критерии оценки эффективности</b>							
1. Конкурентоспособность продукта	0,01	5	5	5	0,05	0,05	0,05
2. Уровень проникновения на рынок	0,01	5	5	5	0,05	0,05	0,05
3. Цена	0,06	5	4	4	0,3	0,24	0,24
4. Предполагаемый срок эксплуатации	0,01	5	5	5	0,05	0,05	0,05
5. Финансирование научной разработки	0,02	4	5	5	0,08	0,1	0,1
6. Срок выхода на рынок	0,02	5	5	5	0,1	0,1	0,1
7. Наличие сертификации разработки	0,05	5	5	5	0,25	0,25	0,25
<b>Итого</b>	<b>1</b>				<b>3,58</b>	<b>4,92</b>	<b>4,24</b>

где Б<sub>ф</sub> – проектируемая разработка, Б<sub>к1</sub> – американская разработка (патент US 20130096342) и Б<sub>к2</sub> – японская разработка (Chem. Pharm. Bull. 47(4) 467—471 (1999)).

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле (16):

$$K = \sum V_i \cdot B_i, \quad (16)$$

где  $K$  – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;  
 $V_i$  – вес показателя (в долях единицы);  
 $B_i$  – балл  $i$ -го показателя.

Для проектируемой разработки суммарный балл конкурентоспособности минимален. Это обусловлено тем, что применяемый нами метод деполимеризации полилактида дает наименьший выход в сравнении с другими разработками. Для увеличения конкурентоспособности проектируемой разработки также необходимо увеличение ее финансирования. Уязвимость позиций конкурентов заключается в более высокой цене продукции, а в нашей разработке предусмотрено использование для проведения процесса отходов из полилактида, что удешевляет получаемый продукт.

### 4.3.3 Диаграмма Исикава

Диаграмма причины-следствия Исикавы (Cause-and-Effect-Diagram) - это графический метод анализа и формирования причинно-следственных связей, инструментальное средство для систематического определения причин проблемы и последующего графического представления.

На рисунке 26 представлена причинно-следственная диаграмма Исикавы применительно к процессу деполимеризации полилактида.

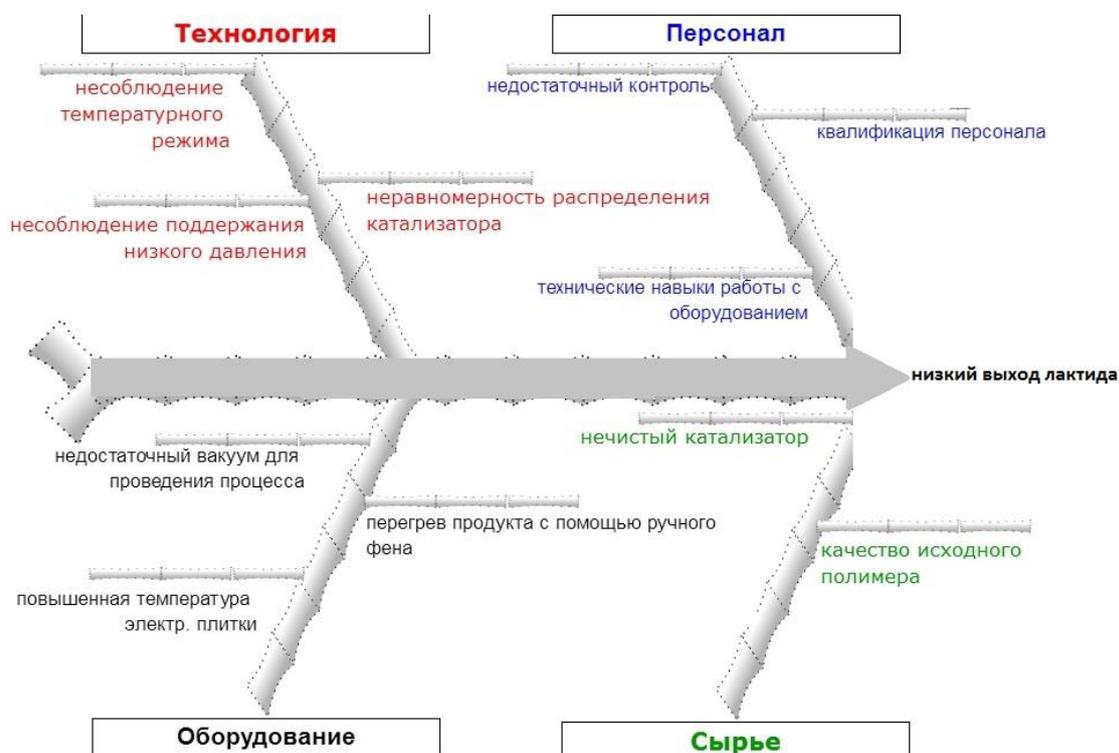


Рисунок 26 – Причинно-следственная диаграмма низкого выхода лактида при проведении деполимеризации полилактида

#### 4.3.4 Оценка готовности разработки к коммерциализации

Проведем оценку степень готовности разработки к коммерциализации и выясним уровень собственных знаний для ее проведения. Для этого заполним специальную форму, содержащую показатели о степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенциям разработчика научного проекта (таблица 36).

Таблица 36 – Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1.	Определен имеющийся научно-технический задел	5	5
2.	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	4	4
3.	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	4	3
4.	Определена товарная форма научно-технического задела для	3	4

	представления на рынок		
5.	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	4	5
6.	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	2	2
7.	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	2	2
8.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	2	2
9.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	2	2
10.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	4	4
11.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	2	2
12.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	3	2
13.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	3	2
14.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	3	4
15.	Проработан механизм реализации научного проекта	4	4
	ИТОГО БАЛЛОВ	47	45

Полученные значения итоговых баллов позволяют говорить о мере готовности научной разработки и ее разработчика к коммерциализации. В результате подсчета баллов выяснили, что перспективность разработки выше среднего. Следовательно, можно сделать вывод, что разработчику недостает компетенций в области маркетинговых исследований, поэтому предлагается привлечение требуемых специалистов в данной области в команду проекта. Необходимо также проработать вопрос финансирования коммерциализации научной разработки и вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот.

### **4.3.5 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования**

Для продвижения на рынок полученного продукта при деполимеризации полилактида выберем методы коммерциализации научной разработки. Применительно к исследуемому процессу подходят такие методы коммерциализации, как торговля патентными лицензиями и организация собственного предприятия.

В результате торговли патентной лицензией производится передача третьим лицам права использования объектов интеллектуальной собственности на лицензионной основе. Запатентованный нами способ деполимеризации полилактида может заинтересовать заводы по переработке биополимеров. Продав им лицензию, в дальнейшем разработчик метода будем получать прибыль, которую он может направить на усовершенствование разработанной технологии.

Второй метод коммерциализации научно-технического исследования – организация собственного предприятия. Имея начальный капитал, возможна организация собственного предприятия по переработке полилактида, а точнее отходов из данного биополимера, технология переработки которого будет основана на собственных исследованиях.

## **4.4 Инициация проекта**

Составим Устав проекта, который состоит из трех основных пунктов.

1) Цели и результат проекта.

Данный раздел содержит информацию о заинтересованных сторонах проекта, иерархии целей проекта и критериях достижения целей. Информация по заинтересованным сторонам проекта представлена в таблице

Таблица 37 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
Поставщики отходов из полилактида	Решается экологическая проблема захоронения отходов, отходы из полилактида являются сырьем для получения ценного продукта – лактида.
Заказчики	Разработка позволяет получить лактид быстрее, в одну стадию, в свою очередь привычный способ получения лактида протекает в 5 стадий.
Общественность	Отходы из полилактида являются сырьем для получения вторичного полилактида, который, в свою очередь, может применяться для изготовления одноразовой посуды и упаковки. Изготовление пластиковой упаковки и одноразовой посуды из биорезорбируемого пластика позволяет уменьшить объемы полимерных отходов, утилизируемых человеком.

В таблице 38 представлена информация об иерархии целей проекта и критериях достижения целей.

Таблица 38 – Цели и результат проекта

Цели проекта:	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Разработать методику получения лактида из биополимерных отходов.</li> <li>2) С минимальными ресурсозатратами провести процесс деполимеризации полилактида, в результате которого необходимо получить максимальный выход целевого продукта – лактида.</li> </ol>
Ожидаемые результаты проекта:	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Проведение процесса деполимеризации полилактида до целевого продукта – лактида.</li> <li>2) Выхода целевого продукта максимален.</li> <li>3) Применимость полученного продукта для дальнейшей полимеризации до полилактида.</li> <li>4) Использование полученного вторичного полилактида для изготовления биоразлагаемой упаковки и одноразовой посуды.</li> </ol>
Критерии приемки результата проекта:	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Решение экологической проблемы полимерного мусора.</li> <li>2) Проведение деполимеризации должно быть рентабельным и по стоимости быть не выше, чем традиционный способ получения лактида.</li> <li>3) Выход лактида должен быть не менее 50 % от массы сырья.</li> </ol>
Требования к результату проекта:	Требование:
	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Минимальное использование дополнительных реактивов помимо сырья (полилактида): катализатора, растворителей для очистки продукта.</li> </ol>
	<ol style="list-style-type: none"> <li>2) Максимальный выход целевого продукта.</li> <li>3) Полученный в результате деполимеризации лактид должен полимеризоваться, то есть в дальнейшем использован для получения упаковки и одноразовой посуды.</li> </ol>

## 2) Организационная структура проекта.

Организационная структура проекта и роль каждого участника в данном проекте представлена в таблице 39.

Таблица 39 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудовые затраты, час
1.	Волгина Т. Н., НИ ТПУ, доцент, к.х.н.	руководитель проекта	отвечает за реализацию проекта в пределах заданных ограничений по ресурсам, координирует деятельность участников проекта	500
2.	Креницына З.В., НИ ТПУ, доцент, к.т.н.	эксперт проекта	проводит консультации в области финансового менеджмента, ресурсоэффективности и ресурсосбережения	150
3.	Чулков Н.А., НИ ТПУ, доцент, к.т.н.	эксперт проекта	проводит консультации в области социальной ответственности, безопасности жизнедеятельности и экологической безопасности	150
4.	Рыманова И.Е., НИ ТПУ, старший преподаватель	эксперт проекта	проводит консультации по иностранной части проекта	150
5.	Зуйкова О.Ю., НИ ТПУ, ИПР, студент	исполнитель по проекту	проводит деполимеризацию полилактида, подбирает аналитический контроль для каждой стадии процесса, выполняет химические анализы на различном оборудовании, обрабатывает полученные данные, выдает результат	1000

## 3) Ограничения и допущения проекта.

Ограничения проекта – это все факторы, которые могут послужить ограничением степени свободы участников команды проекта, а так же «границы проекта» - параметры проекта или его продукта, которые не будут реализованных в рамках данного проекта. В таблице 40 представлены ограничения проекта по проведению деполимеризации полилактида.

Таблица 40 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/допущения
1. Бюджет проекта	
1.1. источник финансирования	Поставка сырья и реактивов, оборудования для проведения процесса предоставляет НИ ТПУ, ИПР, кафедра ТОВПМ
2. Сроки проекта:	
2.1. дата утверждения плана управления проектом	11.11.2014 г.
2.2. дата завершения проекта	30.05.2016 г.
3. Прочие ограничения и допущения	
3.1. ограничения количества сырья	Товарный полилактид и отходы из полилактида для проведения деполимеризации выделены в ограниченном количестве $\approx 1$ кг
3.2. ограничения по выполнению химического анализа на оборудовании: ГХ и ВЭЖХ	Загруженность оборудования другими сотрудниками кафедры

## 4.5 Планирование управления научно-техническим проектом

Составим план управления научным проектом, который включает в себя следующие элементы:

### 4.5.1 Иерархическая структура работ проекта

Иерархическая структура работ (ИСР) – детализация укрупненной структуры работ. В процессе создания ИСР структурируется и определяется содержание всего проекта. На рисунке 27 представлена иерархическая структура работ по проекту проведения деполимеризации полилактида.

### 4.5.2 Контрольные события проекта

В рамках данного раздела определим ключевые события проекта, определим их даты и результаты, которые должны быть получены по состоянию на эти даты (таблица 41).

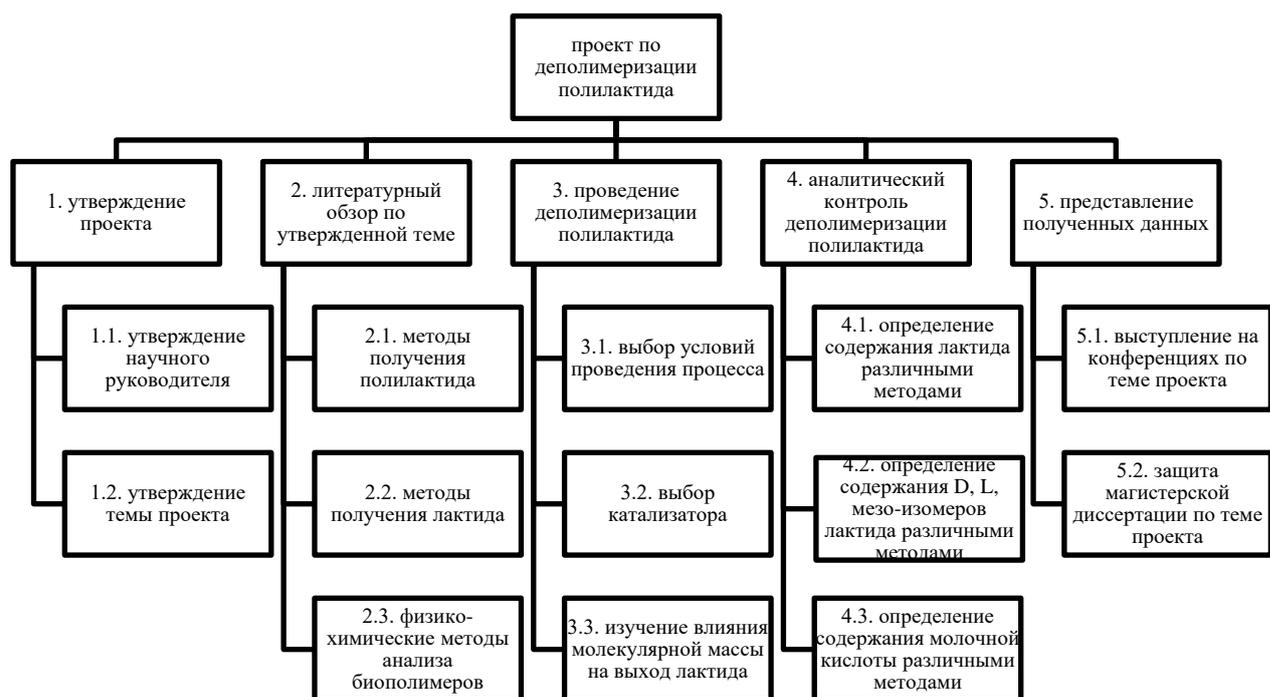


Рисунок 27 – Иерархическая структура работ по проекту проведения деполимеризации полилактида

Таблица 41 – Контрольные события проекта

№ п/п	Контрольное событие	Дата	Результат (подтверждающий документ)
1	Анализ и исследование деградации биорезорбируемых полимеров	25.12.2014	Отчет по научно-исследовательской работе
2	Изучение термического разложения полилактида	29.05.2015	Отчет по научно-исследовательской работе
3	Аналитический контроль лактида на ВЭЖХ	16.09.2015	Отчет по научно-исследовательской практике
4	Изучение влияния различных катализаторов на деполимеризацию полилактида	22.12.2015	Отчет по научно-исследовательской работе
5	Аналитический контроль деполимеризации полимолочной кислоты	28.03.2016	Отчет по научно-исследовательской практике
6	Защита магистерской диссертации по теме «Процесс деполимеризации полилактида и его аналитический контроль»	14.06.2016	Магистерская диссертация

### 4.5.3 План проекта

В рамках планирования научного проекта построили календарный и сетевой графики проекта. Линейный график представлен в таблице 42.

Таблица 42 – Календарный план проекта

Код работы (из ИСР)	Название	Дли-тель-ность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников (ФИО ответственных исполнителей)
1.	утверждение проекта	72	1.09.2014	11.11.2014	Волгина Т.Н.
1.1.	утверждение научного руководителя	30	1.09.2014	30.09.2014	Волгина Т.Н.
1.2.	утверждение темы проекта	42	1.10.2014	11.11.2014	Волгина Т.Н..
2.	литературный обзор по утвержденной теме	34	12.11.2014	25.12.2014	Зуйкова О.Ю. Волгина Т.Н.
2.1.	методы получения полилактида	10	12.11.2014	22.11.2014	Зуйкова О.Ю.
2.2.	методы получения лактида	10	23.11.2014	2.12.2014	Зуйкова О.Ю.
2.3.	физико-химические методы анализа биополимеров	24	3.12.2014	25.12.2014	Зуйкова О.Ю. Волгина Т.Н.
3.	проведение деполимеризации полилактида	141	8.01.2015	29.05.2015	Зуйкова О.Ю. Волгина Т.Н.
3.1.	выбор условий проведения процесса	43	8.01.2015	20.02.2015	Зуйкова О.Ю. Волгина Т.Н.
3.2.	выбор катализатора	30	21.02.2015	28.03.2015	Зуйкова О.Ю. Волгина Т.Н.
3.3.	изучение влияния молекулярной массы на выход лактида	68	29.03.2015	29.05.2015	Зуйкова О.Ю. Волгина Т.Н.
4.	аналитический контроль деполимеризации полилактида	241	1.06.2015	28.03.2016	Зуйкова О.Ю. Волгина Т.Н.
4.1.	определение содержания	80	1.06.2015	18.10.2015	Зуйкова О.Ю. Волгина Т.Н.

	лактида различными методами				
4.2.	определение содержания D, L, мезо-изомеров лактида различными методами	81	19.10.2015	31.12.2015	Зуйкова О.Ю. Волгина Т.Н.
4.3.	определение содержания молочной кислоты различными методами	80	8.01.2016	28.03.2016	Зуйкова О.Ю. Волгина Т.Н.
5.	представление полученных данных	87	29.03.2016	23.06.2016	Зуйкова О.Ю. Волгина Т.Н.
5.1.	выступление на конференциях по теме проекта	64	29.03.2016	31.05.2016	Зуйкова О.Ю.
5.2.	защита магистерской диссертации по теме проекта	23	1.06.2016	23.06.2016	Зуйкова О.Ю.

Диаграмма Ганта – это тип столбчатых диаграмм (гистограмм), который используется для иллюстрации календарного плана проекта, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ. На основе таблицы 41 построим календарный план-график (Приложение Е). График строится для максимального по длительности исполнения работ в рамках научно-исследовательского проекта с разбивкой по месяцам и декадам (10 дней) за период времени дипломирования.

Сетевой график – графическое отображение комплекса работ по теме с установленными между ними взаимосвязями. Составление сетевого план-графика основывается на методе критического пути.

Параметры сетевого графика рассчитали графическим способом (рисунок 28). Данные, полученные при расчете параметров сети, свели в таблицу 43.

Таблица 43 – Параметры сетевого графика

Название работы	№.раб	$T_{\text{кал}}$	$t_{\text{рн}}$	$t_{\text{ро}}$	$t_{\text{пн}}$	$t_{\text{по}}$	$R_{\text{п}}$	$R_{\text{с}}$
Утверждение проекта	1	72	0	72	72	0	72	
Литературный обзор по утвержденной теме	2	34	72	106	106	72	34	72
Проведение деполимеризации полилактида	3	141	106	247	247	106	141	34
Аналитический контроль деполимеризации полилактида	4	241	247	488	488	247	241	141
Представление полученных данных	5	87	488	575	575	488	87	241
Итого:	5	575						
Резерв времени полного пути $R(L_n) = 575$								
Критический путь $T_{\text{кр}} = 575$								

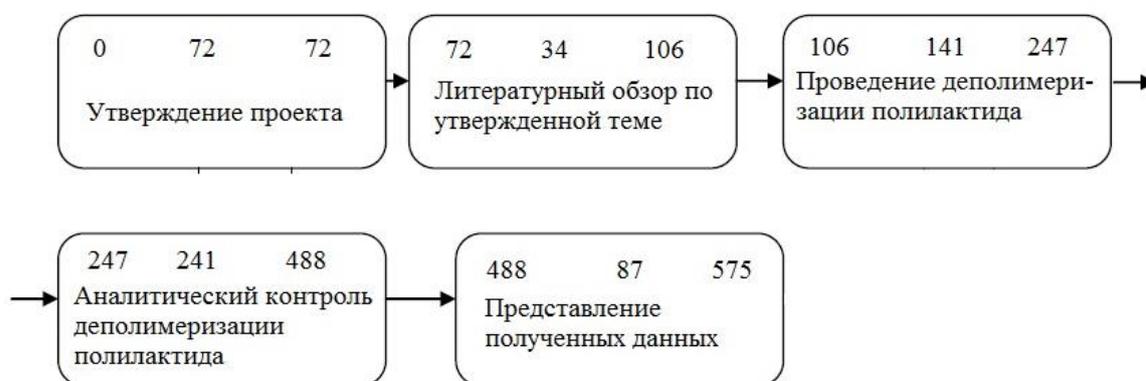


Рисунок 28 – Сетевой план-график выполнения НИР

#### 4.5.4 Бюджет научного исследования

При планировании бюджета научного исследования должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов планируемых-расходов, необходимых для его выполнения. В процессе формирования бюджета, планируемые затраты группируются по статьям, представленным в таблице (таблица 44).

Таблица 44 – Группировка затрат по статьям

Статья затрат	Сумма
Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	6428
Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	5642000
Основная заработная плата	1306251
Дополнительная заработная плата	130625
Отчисления на социальные нужды	431062
Научные и производственные командировки	143687
Оплата работ, выполняемых сторонними организациями и предприятиями	14368
Накладные расходы	1149500
Итого плановая себестоимость	8823921

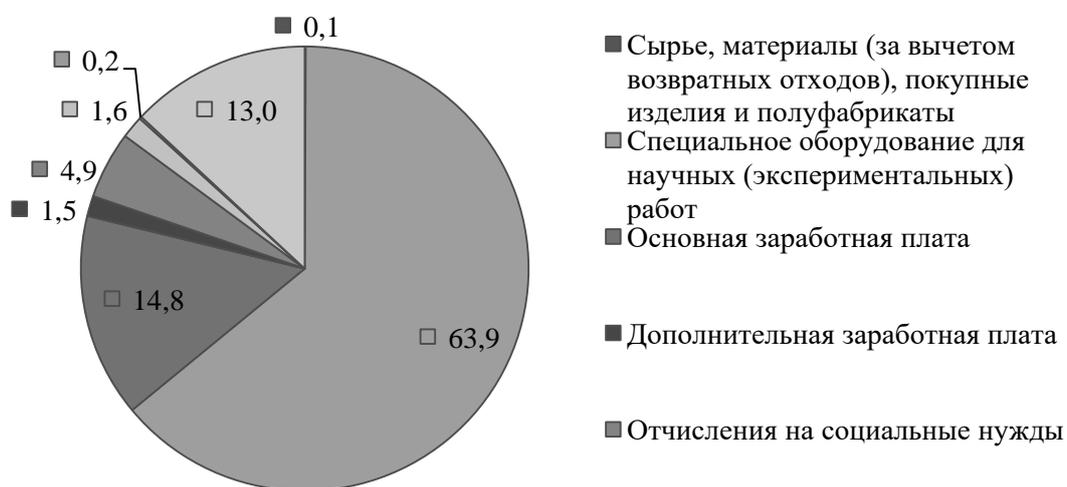


Рисунок 29 – Распределение бюджета НТИ по статьям, %

**Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты (за вычетом отходов)**

В эту статью включаются затраты на приобретение всех видов материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, необходимых для выполнения работ по данной теме. Количество потребных материальных ценностей определяется по нормам расхода.

Расчет стоимости материальных затрат представлен в таблице 45.

Таблица 45 - Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

Наименование	Марка, форма	Кол-во	Цена за единицу, руб	Сумма, руб.
Полилактид товарный	Пластик PLA REC, гранулы	1 кг	1933	1933
Отходы из полилактида	обрезки	1 кг	-	-
Катализатор ZnO	порошок	0,1 кг	1950	195
Катализатор Zn	порошок	0,1 кг	1500	150
Катализатор п-ТСФ	порошок	0,1 кг	100	10
Катализатор Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	порошок	0,1 кг	120	12
Катализатор C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> Sn	жидкость	0,1 кг	990	198
Катализатор SnO	порошок	0,1 кг	1800	180
Катализатор Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	порошок	0,1 кг	150	15
Этилацетат	Марка А, жидкость	3 кг	97	291
Ацетонитрил	ОСЧ 5	2 л	1136	2272
Всего за материалы				5256
Транспортно-заготовительные расходы (3-5 %)				158
Затраты на оформление документации				500
Итого по статье См				6428

### Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ

В данную статью включают все затраты, связанные с приобретением специального оборудования (приборов, контрольно-измерительной аппаратуры, стендов, устройств и механизмов), необходимого для проведения работ по конкретной теме (таблица 46).

Таблица 46 - Расчет затрат по статье «Спецоборудование для научных работ»

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во единиц	Цена единицы оборудования, тыс.руб	Общая стоимость оборудования, тыс.руб
1	Колба круглодонная на 5 мл	10	0,03	0,3
2	Прямой холодильник ХТП-1-200	1	0,39	0,39
3	Аллонж АО-29/32-14/23	1	0,16	0,16
4	Колба плоскодонная на 10 мл	10	0,04	0,4
5	Вакуумный насос Х-50-50	1	69	69
6	Фен технический MAKITA HG5012K	1	3	3
7	Термостат циркуляционный WCB-11	1	33	33
8	Ареометр АОН-4 1000-1800	1	0,37	0,37
9	Вискозиметр ВНЖ 0.34	1	2,7	2,7
10	Газовый хроматограф Agilent	1	2500	2500

	7890			
11	Жидкостной хроматограф YL9100	1	1700	1700
12	Прибор для определения точки плавления М-565	1	597	597
	Всего за оборудование			4906
	Затраты по доставке и монтажу			735
	Итого:			5642

### Основная заработная плата

В настоящую статью включается основная заработная плата научных и инженерно-технических работников, рабочих макетных мастерских и опытных производств, непосредственно участвующих в выполнении работ по данной теме. Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы оплаты труда. В состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы (размер определяется Положением об оплате труда).

Основная заработная плата ( $Z_{\text{осн}}$ ) лаборанта, инженера рассчитывается по следующей формуле (17):

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_p, \quad (17)$$

где  $Z_{\text{осн}}$  – основная заработная плата одного работника;

$T_p$  – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

$Z_{\text{дн}}$  – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле (18):

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d}, \quad (18)$$

где  $Z_m$  – месячный должностной оклад работника, руб.;

$M$  – количество месяцев работы без отпуска в течение года: при отпуске в 24 раб. дня  $M = 11,2$  месяца, 5-дневная неделя;

$F_d$  – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн.

Таблица 47 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней	118	118
- выходные дни		
- праздничные дни		
Потери рабочего времени	24	24
- отпуск		
- невыходы по болезни		
Действительный годовой фонд рабочего времени	223	223

Расчёт основной заработной платы приведён в таблице 48.

Таблица 48 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	З <sub>б</sub> , руб.	k <sub>пр</sub>	k <sub>д</sub>	k <sub>р</sub>	З <sub>м</sub> , руб	З <sub>дн</sub> , руб.	T <sub>р</sub> , раб. дн.	З <sub>осн</sub> за 2014-2016 гг, руб.
Руководитель	23264,9	0,1	0,2	1,3	39317	1974	400	789878
Инженер	14874,5	0,1	0,2	1,3	25137	1262	409	516373
Итого З <sub>осн</sub>								1306251

### Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

В данную статью включается сумма выплат, предусмотренных законодательством о труде, например, оплата очередных и дополнительных отпусков; оплата времени, связанного с выполнением государственных и общественных обязанностей; выплата вознаграждения за выслугу лет и т.п. (в среднем – 12 % от суммы основной заработной платы).

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10 – 15 % от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы по формуле (19):

$$Z_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}}, \quad (19)$$

где  $Z_{\text{доп}}$  – дополнительная заработная плата одного работника, руб.;

$k_{\text{доп}}$  – коэффициент дополнительной зарплаты;

$Z_{\text{осн}}$  – основная заработная плата работника, руб.

В таблице 49 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 49 – Заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Руководитель	Инженер	Итого:
Основная зарплата	789878	516373	1306251
Дополнительная зарплата (10 %)	78987	51637	130625
Итого по статье С <sub>зп</sub>	868865	568010	1436876

### Отчисления на социальные нужды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды. Расчет производят по формуле (20):

$$C_{\text{двнеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}). \quad (20)$$

где  $k_{\text{внеб}}$  – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

Таблица 50 – Отчисления на социальные нужды

	Руководитель	Инженер	Итого:
Итого по статье С <sub>зп</sub>	868865	568010	1436876
Отчисления на соц. нужды (30 %)	260659	170403	431062

### Научные и производственные командировки

В эту статью включаются расходы по командировкам научного и производственного персонала, связанного с непосредственным выполнением конкретного проекта, величина которых принимается в размере 10 % от основной и дополнительной заработной платы всего персонала, занятого на выполнении данной темы.

Таблица 51 – Научные и производственные командировки

	Руководитель	Инженер	Итого:
Итого по статье С <sub>зп</sub>	868865	568010	1436876
Расходы на командировки (10 %)	86886	56801	143687

### Оплата работ, выполняемых сторонними организациями и предприятиями

На эту статью относится стоимость контрагентных работ, т.е. работ, выполненных сторонними организациями и предприятиями по заказу данной

научно-технической организации, результаты которых используются в конкретном НТИ. Кроме того, на эту статью расходов относят оплату консультаций, использование Internet и т.д. Величина этих расходов определяется по договорным условиям.

Таблица 52 – Оплата работ, выполняемых сторонними организациями и предприятиями

	Руководитель	Инженер	Итого:
Итого по статье С <sub>зп</sub>	868865	568010	1436876
Стоимость контрагентных работ (1 %)	8688	5680	14368

### Накладные расходы

В эту статью включаются затраты на управление и хозяйственное обслуживание, которые могут быть отнесены непосредственно на конкретную тему. Кроме того, сюда относятся расходы по содержанию, эксплуатации и ремонту оборудования, производственного инструмента и инвентаря, зданий, сооружений и др. В расчетах эти расходы принимаются в размере 70 - 90 % от суммы основной заработной платы научно-производственного персонала данной научно-технической организации.

Накладные расходы составляют 80-100 % от суммы основной и дополнительной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы.

Расчет накладных расходов ведется по следующей формуле (21):

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}). \quad (21)$$

где  $k_{\text{накл}}$  – коэффициент накладных расходов.

Таблица 53 – Накладные расходы

	Руководитель	Инженер	Итого:
Итого по статье С <sub>зп</sub>	868865	568010	1436876
Накладные расходы (80 %)	695092	454408	1149500

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составляется калькуляция плановой себестоимости НТИ «Процесс

деполимеризации полилактида и его аналитический контроль» по форме, приведенной в таблице 42.

#### 4.5.5 Организационная структура проекта

Для разрабатываемого проекта характерна проектная организационная структура проекта (рисунок 30).

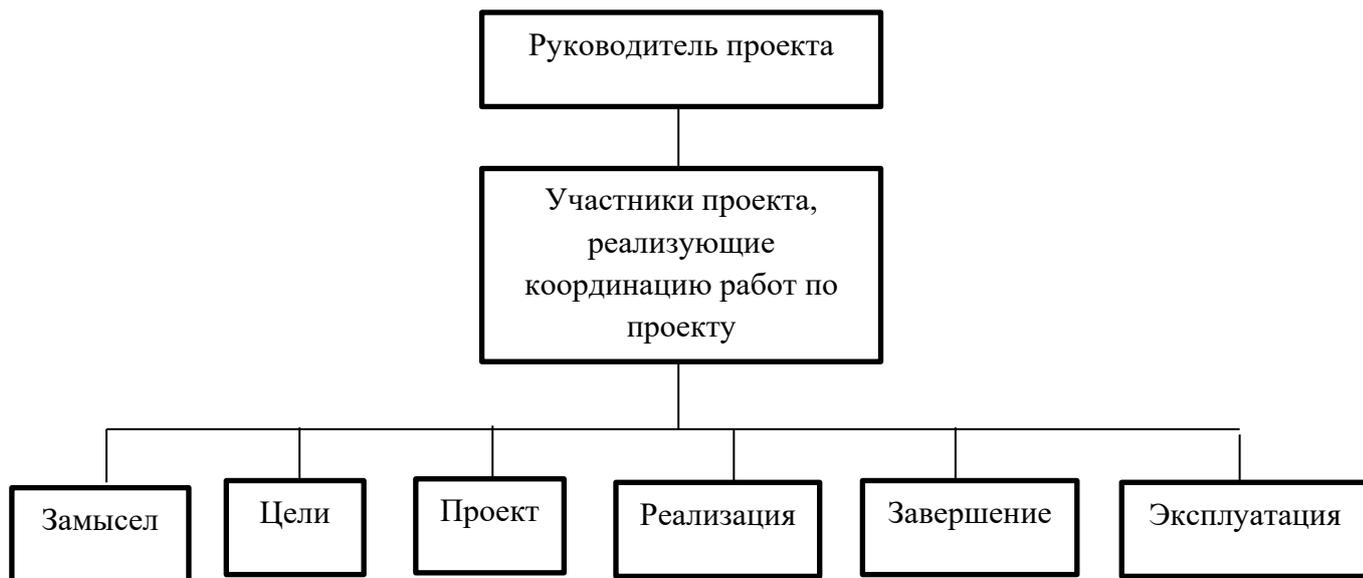


Рисунок 30 – Структура проекта

#### 4.5.6 Матрица ответственности

Для распределения ответственности между участниками проекта формируется матрица ответственности (таблица 54).

Степень участия в проекте характеризуется следующим образом:

Ответственный (О)– лицо, отвечающее за реализацию этапа проекта и контролирующее его ход.

Исполнитель (И) – лицо (лица), выполняющие работы в рамках этапа проекта.

Согласующее лицо (С) – лицо, осуществляющее анализ результатов проекта и участвующее в принятии решения о соответствии результатов этапа требованиям.

Таблица 54 – Матрица ответственности

Этапы проекта	Волгина Т. Н., руководитель	Кривицына З.В., консультант части «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	Чулков Н.А., консультант части «Социальная ответственность»	Рыманова И.Е., консультант по иностранной части проекта	Зуйкова О.Ю., инженер
Утверждение проекта	О				
Литературный обзор по утвержденной теме	И, О			О	И, О
Проведение деполимеризации полилактида	И, О				И, О
Аналитический контроль деполимеризации полилактида	И, О				И, О
Представление полученных данных	О, С	О, С	О, С	О, С	И, О

#### 4.5.7 План управления коммуникациями проекта

План управления коммуникациями отражает требования к коммуникациям со стороны участников проекта (таблица 55).

Таблица 55 – План управления коммуникациями

№ п/п	Какая информация передается	Кто передает информацию	Кому передается информация	Когда передает информацию
1.	Статус проекта	Руководитель проекта	Ответственному лицу за исследовательское направление	Ежеквартально
2.	Обмен информацией о текущем состоянии проекта	Исполнитель проекта	Руководителю	Ежедневно
3.	Документы и информация по проекту	Ответственное лицо за исследовательское направление	Руководителю проекта	Не позже сроков графиков и контр. точек
4.	О выполнении контрольной точки	Исполнитель проекта	Руководителю	Не позже дня контрольного события по плану управления

## 4.5.8 Реестр рисков проекта

Идентифицированные риски проекта включают в себя возможные неопределенные события, которые могут возникнуть в проекте и вызвать последствия, которые повлекут за собой нежелательные эффекты. Информация по данному разделу представлена в таблице 56.

Таблица 56 – Реестр рисков

№ п/п	Риск	Вероятность наступления риска (1-5)	Влияние риска (1-5)	Уровень риска	Способы смягчения риска	Условия наступления
1.	Низкое качество продукта	3	5	высокий	проработка технологии получения лактида	несоблюдение технологических параметров
2.	Незаинтересованность разрабатываемой технологией потенциальными заказчиками	2	5	средний	Изучение рынка сбыта, выявление свободной ниши на рынке	Разработка конкурентами схожих более эффективных технологий
3.	Нехватка материальных и технических ресурсов для выполнения проекта	1	5	высокий	Работа с оборудованием строго по инструкции, расчет количества реактивов	Поломка оборудования, превышен лимит по реактивам

## 4.5.9 План управления контрактами и поставками

План закупок проекта представлен в таблице 57.

Таблица 57 – План закупок проекта

Наименование	Количество	Поставщик
Полилактид товарный	1 кг	ООО «RepRap Philosophy»
Отходы из полилактида	1 кг	-
Катализатор ZnO	0,1 кг	ООО «ХИМСНАБ»
Катализатор Zn	0,1 кг	ООО «ХИМСНАБ»
Катализатор п-ТСФ	0,1 кг	ООО «ХИМСНАБ»
Катализатор Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1 кг	ООО «ХИМСНАБ»
Катализатор C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> Sn	0,1 кг	ООО «ХИМСНАБ»
Катализатор SnO	0,1 кг	ООО «ХИМСНАБ»

Катализатор $Sb_2O_3$	0,1 кг	ООО «ХИМСНАБ»
Этилацетат	3 кг	ООО «ХИМСНАБ»
Ацетонитрил	2 л	ООО «ХИМСНАБ»

## **4.6 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования**

Эффективность научного ресурсосберегающего проекта включает в себя социальную эффективность, экономическую и бюджетную эффективность. Показатели общественной эффективности учитывают социально-экономические последствия осуществления инвестиционного проекта как для общества в целом, в том числе непосредственные результаты и затраты проекта, так и затраты и результаты в смежных секторах экономики, экологические, социальные и иные внеэкономические эффекты.

Показатели экономической эффективности проекта учитывают финансовые последствия его осуществления для предприятия, реализующего данный проект. В этом случае показатели эффективности проекта в целом характеризуют с экономической точки зрения технические, технологические и организационные проектные решения.

Бюджетная эффективность характеризуется участием государства в проекте с точки зрения расходов и доходов бюджетов всех уровней.

### **4.6.1 Оценка сравнительной эффективности исследования**

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

*Интегральный показатель финансовой эффективности* научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех (или более) вариантов исполнения научного исследования. Для этого наибольший

интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

**Интегральный финансовый показатель** разработки определяется по формуле (22):

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}}, \quad (22)$$

где  $I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i}$  – интегральный финансовый показатель разработки;

$\Phi_{pi}$  – стоимость  $i$ -го варианта исполнения;

$\Phi_{\text{max}}$  – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в размах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в размах (значение меньше единицы, но больше нуля).

**Интегральный показатель ресурсоэффективности** вариантов исполнения объекта исследования можно определить по формуле (23):

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i, \quad (23)$$

где  $I_{pi}$  – интегральный показатель ресурсоэффективности для  $i$ -го варианта исполнения разработки;

$a_i$  – весовой коэффициент  $i$ -го варианта исполнения разработки;

$b_i^a, b_i^p$  – бальная оценка  $i$ -го варианта исполнения разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

$n$  – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности приведен в таблице 58.

Таблица 58 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Объект исследования Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1. Продукт (лактид) удовлетворяет потребности потребителя	0,10	5	5	5
2. Получаемый в результате деполимеризации лактид соответствует требуемой чистоте	0,35	4	3	3
3. Энергосбережение	0,15	4	4	4
4. Простота проведения процесса	0,25	5	3	4
5. Материалоемкость	0,15	4	4	4
ИТОГО	1			
$I_{pi}$		4,35	3,50	3,75

$$I_{\text{ТП}} = 5 * 0,1 + 4 * 0,35 + 4 * 0,15 + 5 * 0,25 + 4 * 0,5 = 4,35$$

$$I_{\text{Аналог 1}} = 5 * 0,1 + 3 * 0,35 + 4 * 0,15 + 3 * 0,25 + 4 * 0,5 = 3,50$$

$$I_{\text{Аналог 2}} = 5 * 0,1 + 3 * 0,35 + 4 * 0,15 + 4 * 0,25 + 4 * 0,5 = 3,75$$

**Интегральный показатель эффективности разработки** ( $I_{\text{финр.}}^p$ ) и **аналога** ( $I_{\text{финр.}}^a$ ) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле (24):

$$I_{\text{финр.}}^p = \frac{I_m^p}{I_\phi^p}, \quad I_{\text{финр.}}^a = \frac{I_m^a}{I_\phi^a} \text{ и т.д.} \quad (24)$$

Сравнение интегрального показателя эффективности вариантов исполнения разработки позволит определить сравнительную эффективность проекта и выбрать наиболее целесообразный вариант из предложенных. Сравнительная эффективность проекта ( $\mathcal{E}_{\text{ср}}$ ) рассчитывается по формуле (25):

$$\mathcal{E}_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{финр.}}^p}{I_{\text{финр.}}^a} \quad (25)$$

где  $\mathcal{E}_{\text{ср}}$  – сравнительная эффективность проекта;  $I_{\text{финр}}^p$  – интегральный показатель разработки;  $I_{\text{финр}}^a$  – интегральный технико-экономический показатель аналога [64].

Таблица 59 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Разработка	Аналог 1	Аналог 2
1	Интегральный финансовый показатель	1,00	0,75	0,85
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности	4,35	3,50	3,75
3	Интегральный показатель эффективности	4,35	4,67	4,41
4	Сравнительная эффективность проекта относительно собственной разработки	1,00	0,99	1,01
	Итого:	10,70	9,98	10,02

Представленные расчеты показывают, что с позиции финансовой и ресурсной эффективности, более эффективным вариантом решения технической задачи, поставленной в магистерской диссертации, является собственная разработка, так как в совокупности интегральные показатели данного исполнения выше, чем у аналогов.

## Список публикаций студента

1. Крутась Д. С. , Заманова М. К. , Федорова О. Ю. , Глотова В. Н. ГХ-МС определение растворителей в лактиде после перекристаллизации // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва: в 2 т., Томск, 25-29 Мая 2015. - Томск: ТПУ, 2015 - Т. 1 - С. 214-215.

2. Федорова О. Ю. , Заманова М. К. , Крутась Д. С. , Глотова В. Н. Оптимизация газохроматографического разделения изомеров лактида // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва: в 2 т., Томск, 25-29 Мая 2015. - Томск: ТПУ, 2015 - Т. 1 - С. 254-255.

3. Зуйкова О. Ю. Аналитический контроль стадии деполимеризации полимолочной кислоты // Перспективы развития фундаментальных наук: материалы XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: в 7 т., Томск, 26–29 апреля 2016 г. – Томск: ТПУ, 2016 – Т. 2 – С. 172-174.

4. Федорова О. Ю. Переработка бывших в употреблении изделий из полилактида // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени Л.П. Кулёва: в 2 т., Томск, 17-20 Мая 2016. - Томск: ТПУ, 2016.