

**АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ СТАДИИ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИМОЛОЧНОЙ  
КИСЛОТЫ**

О.Ю. Зуйкова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Т. Н. Волгина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: ksy.9308@mail.ru

**ANALYTICAL CONTROL OF POLYLACTIC ACID DEPOLYMERIZATION**

O.Yu. Zuykova

Scientific Supervisor: assistant prof., Ph.D. T. N. Volgina

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: ksy.9308@mail.ru

***Abstract.** This study presents methods of analytical control of the production of polylactic acid. This process includes next stages: concentrating and oligomerization of lactic acid, depolymerization of the lactic acid oligomer and lactide polymerization. The important criterion is the purity of the monomer which is obtained at the stage of depolymerization. The monomer purity was assessed titrimetric methods and by UV-spectroscopy. These methods make it possible to determine the lactic acid concentration at the level of  $10^{-6} - 10^{-3}$  g / ml.*

Полилактид или полимолочная кислота (ПМК) представляет собой синтетический, алифатический полиэфир молочной кислоты, используемый для производства изделий с коротким сроком службы (пищевая упаковка, одноразовая посуда, пакеты, различная тара), а также резорбируемых медицинских материалов и изделий [1].

Синтез ПМК проводят в несколько стадий. С начала молочную кислоту (МК) концентрируют и по реакции поликонденсации получают олигомер молочной кислоты с низкой молекулярной массой. Затем проводят деполимеризацию олигомера, в результате которой образуется лактид, дальнейшая полимеризация которого приводит к образованию полимолочной кислоты с высокой молекулярной массой [2]. На каждой стадии данного синтеза необходимо контролировать содержание молочной кислоты в получаемых полупродуктах. Особенно важно это для стадии деполимеризации, так как присутствие МК в лактиде в дальнейшем затрудняет процесс полимеризации, в результате чего образуется нестереорегулярный полимер с низкой молекулярной массой.

Более детально стадия деполимеризации ПМК, состоящая из нескольких этапов, представлена на рисунке 1. В литературных источниках говорится, что на стадии деполимеризации олигомера МК образуется целый набор продуктов: изомеры лактида (основной продукт), среди которых наибольшее количество обычно приходится на *D*-, *L*-лактид и их смеси, олигомер молочной кислоты (остаток от непрореагировавшей низкомолекулярной ПМК) и молочная кислота (побочный продукт), которая присутствует в смеси, как газообразных, так и твердых продуктов реакции деполимеризации.

В настоящее время разработаны разнообразные аналитические методы определения МК: потенциометрический [3], хроматографический [4], капиллярный электрофорез [5], вольтамперометрический [6], спектрофотометрический [7]. Однако вышеперечисленные методы имеют ряд недостатков – некоторые из них трудоемки или требуют дорогостоящего оборудования, другие имеют низкую чувствительность и необходимость использовать большое количество реагентов.

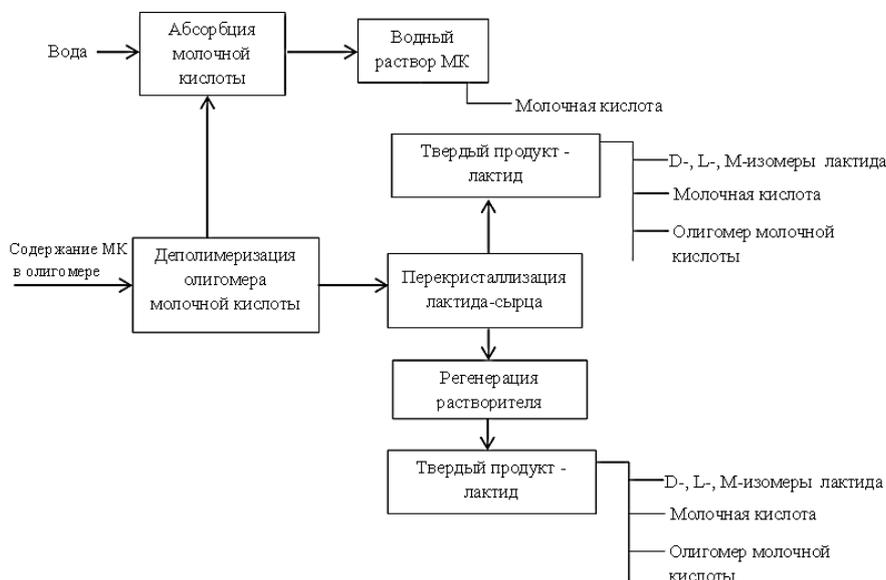


Рис. 1. Блок-схема стадии деполимеризации низкомолекулярной полимолочной кислоты

Поэтому в настоящей работе предложены методики аналитического контроля стадии синтеза деполимеризации ПМК, которые позволяют качественно и количественно оценивать содержание молочной кислоты до и после деполимеризации в различных диапазонах концентраций.

Самым простым и распространенным методом количественного анализа карбоновых кислот является кислотно-основное титрование. Индикацию конечной точки титрования осуществляют с помощью фенолфталеина. Титрование проводят до появления малиновой окраски в растворе, не исчезающей в течение 30 секунд. В условиях эксперимента титрование молочной кислоты (с концентрацией 0,00595; 0,01190; 0,01785; 0,02380; 0,02975 г/мл) проводили раствором NaOH (0,2 н). По полученным данным была выведена зависимость концентрации молочной кислоты от объема щелочи, пошедшей на титрование ( $R=0,99$ ) и определена погрешность измерения (7–13 %).

Хотя данный количественный метод является простым в исполнении и не требует дорогостоящих реактивов, однако субъективная оценка не дает точного представления об окончании титрования, вследствие чего результаты эксперимента могут быть завышены или занижены, что приводит к увеличению погрешности измерения. Следующим этапом исследования было проведение спектрофотометрического анализа молочной кислоты в УФ-области спектра. Согласно экспериментальным данным, МК в диапазоне длин волн 180–250 нм, при использовании в качестве растворителя этанол, имеет максимум поглощения на 210–212 нм (рис. 2а). В соответствии с рис. 2б значение оптической плотности изменяется пропорционально концентрации молочной кислоты в пробе на двух четко выраженных участках. Линейная зависимость справедлива для диапазонов концентраций

0–14 и от 14–160 г/дм<sup>3</sup>, для каждого из которого определена зависимость оптической плотности от концентрации молочной кислоты.

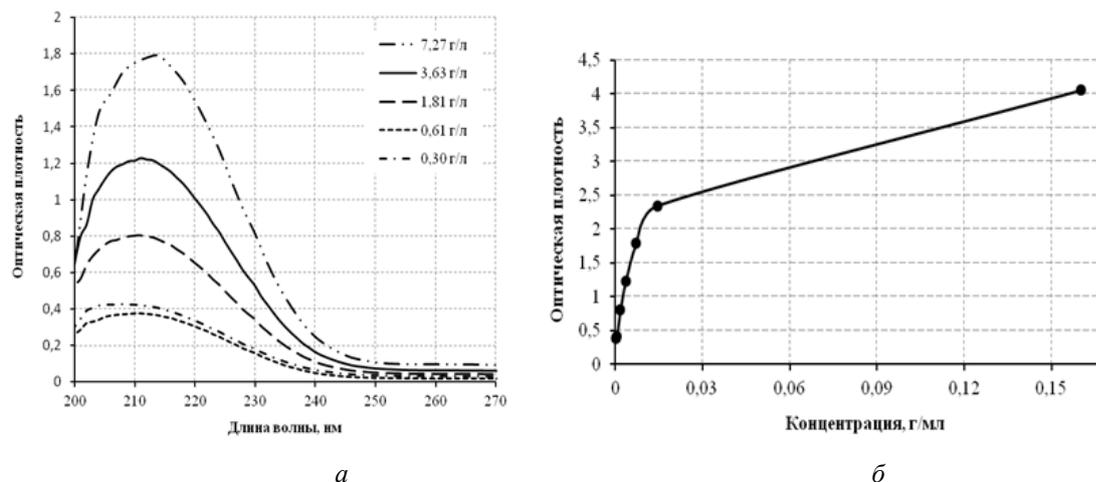


Рис. 2. УФ-спектр молочной кислоты в этаноле (а) и график зависимости оптической плотности от концентрации молочной кислоты (б)

В процессе исследования было определено, что присутствие в пробе лактида оказывает влияние на количественное определение молочной кислоты. Согласно расчетным данным максимумы поглощения лактида приходятся на 200 и 230 нм. Поэтому, вследствие того, что  $\lambda_{\text{max}}$  анализируемых объектов достаточно близки, то определение молочной кислоты методом УФ-спектроскопии в твердых продуктах затруднительно.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что метод кислотно-основного титрования применим для определения концентрации МК в твердых и жидких продуктах ПМК в пределах 1 – 10 г/л, а метод УФ-спектроскопии – для определения концентрации МК только в жидких продуктах в пределах 0,1 – 1 г/л.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Способ получения лактида медицинской чистоты / О. В. Бабкина, В. Т. Новиков, А. С. Князев, К. В. Алексенко // Вестник Томского государственного университета. – 2013. – № 367. – С. 195–199.
2. Фомин В.А., Гузев В.В. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования // Пластические массы. – 2001. – № 2. – С.42.
3. ГОСТ Р 54669-2011. Молоко и продукты переработки молока. Методы определения кислотности / М.: Стандартинформ, 2012. – С. 16.
4. Пат. 2190214 РФ. МПК G01N33/02. Способ хроматографического определения молочной кислоты / П. Н. Нестеренко, П. А. Кебец. Заявлено 20.04.2001; Оpubл. 27.09.2002.
5. Голубенке, А.М. Определение гидроксикарбоновых кислот в продуктах питания методом капиллярного электрофореза // Ж. анал. химии. – 2012. – Т.67; №9. – С.866.
6. Пат. 2526821 РФ. МПК G01N33/04, G01N33/15, G01N27/48. способ количественного определения молочной кислоты методом вольтамперометрии на стеклоуглеродном электроде / И. О. Максимчук, В.Ф. Слипенченко; А. А. Бакибаев. Заявлено 19.07.2007; Оpubл. 27.08.2014.
7. ГОСТ Р 51196-98. Молоко сухое. Метод определения молочной кислоты / М.: Стандартинформ, 2009. – С. 8.