

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 110 с., 28 рис., 39 табл., 68 источников.

Ключевые слова: молочная кислота, полимер, биополимер, олигомер, полилактид, лактид, азеотроп, олигомеризация, концентрирование.

Объектом исследования является процесс синтеза лактида из водных растворов молочной кислоты.

Цель работы: исследование процесса концентрирования раствора молочной кислоты при использовании азеотропной отгонки воды с последующим синтезом лактида.

В процессе исследования проводилась серия научно – исследовательских работ.

В результате исследований была отработана методика концентрирования раствора молочной кислоты с помощью азеотропных систем, получения олигомера и синтеза лактида молочной кислоты.

Область применения лактида и полилактида - изготовление медицинских изделий, а также упаковки и в таких направлениях, как текстиль, сельское хозяйство, строительство и отделка.

Экономическая эффективность/значимость работы: данное исследование имеет большое значение, так как полилактид применяется в медицине для производства медицинских биорезорбируемых изделий.

Оглавление

Введение.....	4
1 Технико-экономическое обоснование	7
1.1 Конъюнктура рынка биоразлагаемых полимеров	7
1.2 Российской рынок биоразлагаемой упаковки.....	11
2. Теоретическая часть.....	13
2.1 Общие сведения о полимерах	13
2.1.2 Свойства полимеров	15
2.1.3 Способы получения полимеров.....	16
2.2 Биоразлагаемые полимеры.....	17
2.2.1 Классификация биоразлагаемых полимеров	18
2.2.2 Получение и применение биоразлагаемых полимеров.....	19
2.2.3 Полимеры на основе полиэфиров и гидроксикарбоновых кислот	20
2.3 Полилактид (PLA).....	20
2.4 Лактид	22
2.4.1 Получение лактида	24
2.5 Молочная кислота	25
2.6 Способы концентрирования растворов молочной кислоты	27
2.6.1 Термическая перегонка молочной кислоты	27
2.6.2 Концентрирование молочной кислоты с помощью азеотропной отгонки воды	29
2.6.3 Основы азеотропной очистки молочной кислоты.....	30
2.7 Методы анализа.....	31
2.7.1 Методика определения молочной кислоты.....	31
2.7.2 Методика определения молекулярной массы олигомера.....	32
2.7.3 Инфракрасная спектроскопия.....	33
2.7.4 Дифференциальный термический анализ	35
3 Экспериментальная часть.....	39
3.1 Характеристика используемого сырья.....	39
3.2 Концентрирование раствора молочной кислоты.....	40
3.3 Синтез лактида	49

3.4 Очистка лактида	49
4 Обсуждение результатов	52
Заключение	59
Список публикаций.....	61
Список используемых источников.....	62
Приложение А	68

Введение

В течение последних десятилетий пластик проник во все сферы нашей жизни в промышленность и быт: упаковка, пластиковые окна, мебель, посуда, мебель, практически все сделано из пластика или содержит пластик [1].

Уже более тридцати лет полимеры лидируют среди упаковочных материалов. Это и понятно: полимеры удобны и безопасны, дешевы, а значит, их производство будет расти и дальше [2].

Полимеры обладают уникальными полезными свойствами, и сравнительно невысокой ценой. Но у них существуют так же определенные недостатки:

- большинство полимеров не разлагается в природе, что приводит к устойчивому загрязнению окружающей среды;

- проблема с утилизацией полимеров;

- большинство пластиков производится из невозобновляемого углеводородного сырья, запасы которого ограничены.

Традиционно пластики изготавливаются из синтетических полимеров, имеющих структуру, не встречающуюся в природе. Основываясь на последних достижениях в понимании взаимосвязи между структурой полимера, его свойствами и природными процессами, были разработаны новые материалы, по своим свойствам не уступающие обычным пластикам, но являющиеся биоразлагаемыми [3].

Биоразлагаемые (биodeградируемые) полимеры – это полимерные материалы, разрушающиеся в результате естественных природных (микробиологических и биохимических) процессов. Продуктами полного разложения в основном являются углекислый газ, вода и гумус [4].

Существует две основные сферы жизнедеятельности человека, которые остро нуждаются в применении биodeградируемых полимеров - это охрана окружающей среды и медицина [5].

Сегодня можно с уверенностью утверждать, что биопластики эффективные и технологически сформированные материалы. Они способны

улучшить баланс между экологическими выгодами и воздействием пластмасс на окружающую среду. Анализ жизненного цикла показывает, что биопластик может сократить выбросы CO₂ на 30÷70% по сравнению с обычной пластмассой (в зависимости от материала и области применения). Более того, увеличение использования биомассы в биопластике имеет явное преимущество: возобновляемость и доступность.

Основными достоинствами биопластиков являются биосовместимость (неотторжение организмом изделий из биопластиков при использовании в медицине) и экологичность (быстрое и нетоксичное разложение изделий из биополимеров в окружающей среде). Поэтому они перспективны для использования в медицине (хирургические и одноразовые материалы), фармакологии (пролонгация действия лекарственных веществ), пищевой промышленности (упаковочный и антиоксидантный материал), сельском хозяйстве (обволакиватели семян, разрушаемые пленки).

Объектом исследования в данной работе является технология получения лактида, который служит исходным компонентом для получения полилактида.

Предметом исследования является процесс концентрирования раствора молочной кислоты и синтез лактида.

Новизна работы заключается в использовании азеотропной системы, которая способствует значительному сокращению времени при проведении процесса концентрирования раствора молочной кислоты.

Цель работы – исследование возможности применения азеотропной отгонки воды в процессе получения олигомера из водного раствора молочной кислоты.

Задачи:

1. Провести литературный обзор по синтезу лактида;
2. Подобрать оптимальные условия для проведения данного процесса;
3. Исследовать применение азеотропной системы растворителей для использования в процессе концентрирования водного раствора молочной кислоты;

4. Изучить и провести процесс синтеза лактида;

Практическая значимость заключается в том, что результаты данной работы позволяют использовать системы азеотропов для процесса концентрирования водного раствора молочной кислоты с последующим синтезом лактида и полилактида. Использование таких систем позволяет сократить время и температуру процесса.

1 Технико-экономическое обоснование

В последнее время все чаще в самых разных ситуациях можно встретить приставку «био» – это своего рода гарантия того, что товар безопасен для природы и человека. Этот тренд активно продвигают различные средства массовой информации, и потребитель начинает постепенно привыкать к этому. Не обошли вниманием и упаковку, она также стала экологичной, а производство биополимеров растет год от года.

Биоразлагаемые полимеры отличаются от остальных пластиков тем, что разлагаются в окружающей среде под действием физических факторов и микроорганизмов – бактерий или грибков. Биоразлагаемые полимеры можно перерабатывать с помощью большинства стандартных технологий производства пластмасс, включая горячее формование, экструзию, литьевое и выдувное формование [6].

1.1 Конъюнктура рынка биоразлагаемых полимеров

На данный момент можно выделить три основных направления в разработке биоразлагаемых пластмасс[7]:

- полиэфиры гидроксикарбоновых кислот;
- пластические массы на основе воспроизводимого природного сырья;
- придание промышленным полимерным материалам свойств биodeградации.

На рисунке 1 представлены мировые мощности по производству биопластиков [8].



Рисунок 1 – Мировые мощности по производству биопластиков

В таблице 1 представлены биоразлагаемые полимеры, предлагаемые в настоящее время производителями на рынке.

Таблица 1 - Предложение биополимеров на рынке[7]

Производитель (марка)	Описание
Биоразлагаемые полиэфиры	
CargillInc.	Полилактид, получаемый ферментацией декстрозы кукурузы
CSMN	Молочная кислота
Mitsui Toatsu&Dai Nippon (Lacea)	Полилактид одностадийного получения, полученный по двухстадийному процессу. Жесткая пленка по свойствам сравнима с полистиролом, эластичная - с полиэтиленом. Но по некоторым параметрам обладает лучшими свойствами.
PURAC-GRUPPE (PURAC)	Молочная кислота
ZenecaBioproducts PLC (Biopol)	Полимер на базе смеси гидроксикарбоновых кислот
Биоразлагаемые пластические массы на основе природных полимеров	
BiologischeVerpackungssysteme (Biopac)	Полимер на основе пластифицированного промышленного крахмала (87 – 94 %)
BiotecGmbH	Литьевой гранулированный биопласт на основе крахмала для изделий разового назначения
BiotecGmbH	Пеноматериалы на основе крахмала для упаковки пищевых продуктов
BiotecGmbH (Bioflex)	Полимер на основе крахмала и пластификаторов (спиртов, сахара, жиров, воска, алифатических полиэфилов) для получения компостируемых раздувных и плоских пленок
Eastman (Tenite)	Полимер на основе целлюлозы

Продолжение табл. 1

Производитель (марка)	Описание
Биоразлагаемые пластические массы на основе природных полимеров	
Fatra (Ecofol)	Упаковочная пленка на основе крахмала с полиолефином
IFA (Fasal)	Полимер на основе целлюлозы
InnoviaFilms (Natureflex)	Полимер на основе целлюлозы
Novamont (MaterBi)	Полимер на основе пшеничных зерен
PlanticTechnologies (Plantic)	Полимер на основе пшеничных зерен
Procter&Gamble	Полигидроксиалканы
ResearchDevelopment	Пленка на основе целлюлозы, крахмала и макромолекул хитозана, выделяемого из панцирей крабов, креветок, моллюсков
RodenburgBiopolymers (Solanyl)	Полимер на основе пшеничных зерен и очисток картофеля
TubizePlastics (Bioceta)	Полимер на основе ацетата целлюлозы с пластификаторами и др. добавками
Warner-Lambert Co (Novon, Novon 2020, Novon 3001)	Полимер на основе крахмала, пластифицированного водой; часто содержит модифицированные производные полисах аридов. По механическим свойствам занимает промежуточное положение между ПС и ПЭ
Синтетические биоразлагаемые полимеры	
BASF (Ecoflex F)	Сополиэфир на основе алифатических диолов и органических дикарбоновых кислот для изготовления мешков, сельскохозяйственной пленки, гигиенической пленки, для ламинирования бумаги. Механические свойства сравнимы с полиэтиленом низкой плотности (пленка с высокой разрывной прочностью, гибкостью, водостойкостью и проницаемостью водных паров). Способность к деформации позволяет получить тонкие пленки (менее 20 мкм), которые не требуют специальной обработки. Пленка хорошо сваривается, на нее наносится печать на обычном оборудовании
BAYER AG (BAK-1095, BAK-2195)	Биоразлагаемые в аэробных условиях термопласты на основе полиэфирамида с высокой адгезией к бумаге для изготовления влаго- и погодостойкой упаковки
BAYER AG (BAK-2195)	Алифатический литевой полиэфирамид
DuPont (Biomax, Sorona)	Полиэстеры
Eastman (EastarBio)	Полиэстер
SunKyongInd. (Skyprene)	Полиэфирная пленка со структурой, аналогичной полибутиленсукцинату, и свойствами, близкими к пленке из полиэтилена или пропилена

Как и традиционные пластики, биопластики могут применяться для производства разнообразнейшей продукции. В основном биоматериалы востребованы в упаковочной и волоконной отраслях.



Рисунок 2 – Производство биопластиков в отдельных секторах

В таблице 2 показаны преимущества использования биоразлагаемых полимеров.

Таблица 2 - Предложение биоразлагаемых полимеров на рынке[7]

Область применения (продукция)	Преимущества
Упаковка (фольга, пленка, бутылки, блистеры, сети, пакеты)	Идеально подходит для упаковки продуктов, рассчитанных на небольшие сроки хранения
Рестораны, фастфуд (посуда, столовые приборы, соломки)	Экономическая выгодность одноразовых изделий и отсутствие вредных воздействий при их контакте с продуктами
Волоконное производство, текстиль (одежда, технический текстиль, волокно)	«Дышащие», приятные на ощупь, блестящие ткани
Игрушки	Экологическая безопасность
Бытовая продукция (мешки для органического мусора, средства личной гигиены)	«Натуральные» легко разлагающиеся материалы
Сельское хозяйство (разнообразные пленки, укрывающие материалы, горшки для цветов, упаковка для семян)	Экономичные материалы, не требующие больших затрат на переработку
Медицина (имплантанты, операционные материалы, средства гигиены полости рта, перчатки)	Гигиеничность и короткий срок использования
Технологические установки, канцелярские товары	Широкий спектр способов обработки и низкие затраты на утилизацию за счет возможности компостирования

Несмотря на достаточно высокую стоимость биопластиков (4,5–8 \$/кг), такие материалы уверенно завоевывают массовые потребительские рынки, поскольку используемые для их производства обновляемые ресурсы экономически выгоднее нефтепродуктов[7].

В 2012 году производство биопластиков было равно 1395 тыс. т (пластики на растительной основе, не поддающиеся биологическому разложению – 791 тыс. т). Прогноз специалистов на 2017 год – 6 185 тыс. т (пластики на растительной основе, не поддающиеся биологическому разложению – 5185 тыс. т) [9].

По прогнозам к 2020 году доля биоразлагаемых полимеров даже может достигнуть четверти мирового производства пластмасс. Сегодня их массовое применение сдерживается относительно высокой ценой по сравнению с синтетическими полимерами, получаемыми из нефти: последние дешевле биополимеров в 2,5–7 раз [10].

В последнее время активно тестируются и начинают использоваться для упаковки полилактиды (полимеры на основе молочной кислоты, PLA). Для туб наиболее целесообразно использовать Био-ПЭ, а также смесь из традиционных полимеров и PLA [11].

1.2 Российской рынок биоразлагаемой упаковки

По расчетам исследовательской компании Research.Techart, российский рынок биоразлагаемой упаковки едва достиг 6.5 тыс. тонн. Крупнейшим потребителем биоупаковки в нашей стране является молочная промышленность, на нее приходится ~ 68% потребления.

Среди крупных отечественных производителей биоразлагаемой упаковки можно выделить[12]:

1. ООО «Компания ЕвроБалт», запустившую в 2008 году производство оксо-биоразлагаемой упаковки;
2. ЗАО «ТИКО-Пластик», выпускающая биоразлагаемые пакеты с добавкой-катализатором; ПФ ДАР, прошедшая в октябре 2009 года сертификацию на производство пакетов с биодобавкой;

3. ООО «Артпласт», приступившая в июне 2010 года к выпуску биоразлагаемой упаковки;
4. ООО «Биакспен», запустившая в 2008 году линию, способную производить биоразлагаемую упаковку из биосырья (картофель, кукуруза и пр. биоматериалы с высоким содержанием крахмала).
5. ЗАО «Национальная Упаковочная Компания «ПАГОДА», имеющая в своем ассортименте биоразлагаемые пакеты.

Помимо отечественных производителей, на российском рынке работают и иностранные производители. Например, компания BASF (The Chemical Company) поставляет добавки для производства биоразлагаемых пластиков, EPI Environmental Technologies Inc. предлагает сырье для производства оксо-биоразлагаемой упаковки, Esolean реализует упаковку и оборудование для розлива жидких пищевых продуктов в фирменные «кувшинчики», Novamont S.p. А специализируется на технологии производства пластмасс из крахмала и т.д.

Несмотря на то, что в настоящее время доля биоразлагаемых полимеров достаточно мала, потенциал этого рынка огромен.

2. Теоретическая часть

2.1 Общие сведения о полимерах

Полимером называется вещество, характеризующееся многократным повторением одного или более составных звеньев, соединенных между собой в количестве, достаточном для проявления комплекса свойств, который остается практически неизменным при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев [13].

Под структурой полимера понимают взаимное расположение в пространстве всех образующих его элементов, их внутреннее строение и характер взаимодействия между ними [14]. Можно выделить следующие особенности полимеров:

1. Полимеры существуют только в конденсированном твердом или жидком состоянии.
2. Растворы полимеров (даже разбавленные) имеют очень высокую вязкость.
3. При удалении растворителя из раствора полимер выделяется в виде пленки, а не в виде кристаллов.
4. Полимеры можно переводить в ориентированное состояние, например, продавливанием через фильеры получают волокна.
5. Для эластомеров характерны большие обратимые деформации.
6. Свойства полимеров резко изменяются при действии очень небольших количеств реагента.
7. Свойства полимеров зависят от формы их макромолекулы.

По происхождению полимеры подразделяются на три группы:

- природные (целлюлоза, натуральный каучук, кожа, шерсть, шелк);
- искусственные, получаемые химической обработкой природных полимеров (эфиры целлюлозы, целлулоид, резина, вискоза);
- синтетические, получаемые из мономеров по реакциям полимеризации или поликонденсации. Это полиэтилен, полипропилен, полистиролы, полиуретаны и др.

Полимеры разделяют на органические и неорганические. Главная особенность органических полимеров, отличающая их от неорганических, заключается в наличии в макромолекулах атомов углерода. В неорганических высокомолекулярных соединениях атомов углерода не содержится.

По строению макромолекул органические полимеры могут быть линейными, разветвленными и сетчатыми.

Полимеры, макромолекулы которых построены из разных элементарных звеньев, называются сополимерами; полимеры, содержащие в цепи одинаковые элементарные звенья, называются гомополимерами [15].

С точки зрения свойств полимеров, прежде всего – изменения свойств при нагревании. По этому признаку все полимеры делятся на два типа:

- термопластичные;
- термореактивные.

Деление синтетических полимеров на термопласты и реактопласты обусловлено особенностями формования изделий из этих полимеров. Так, термопласты можно расплавить при нагревании, а из жидкого расплава формовать изделия: банки, бутылки, коробки или пленки и т.д. Реактопласты при давлении и при нагревании расплавляются, а затем вследствие химической реакции отверждаются путем сшивания макромолекул.

В зависимости от областей применения полимеры подразделяются на следующие группы:

- пластические массы (ПМ);
- волокна;
- эластомеры (каучуки);
- пленкообразующие вещества;
- клеи.

Пластические массы или пластмассы - это группа материалов, состоящих полностью или частично из полимеров (помимо полимера присутствуют

наполнители, пластификаторы, красители, отвердители, стабилизаторы) и обладающих на некоторой стадии переработки пластичностью[16].

Эластомеры – это резины, каучуки. Характерным для них является высокоэластичность к большим обратимым деформациям.

Волокна и нити. Разумеется, это и ткани, изготовленные из этих волокон, и так называемые нетканые ткани. Это полиакрилонитрил, полиэтилентерефталат, поликапролактамы, целлюлоза.

Но в промышленности до сих пор все полимеры делят на три группы – эластомеры, пластики и волокна – тем не менее, все они высокомолекулярные соединения, и один и тот же полимер может образовывать все три типа материалов.

Олигомер - вещество, молекулы которого содержат составные звенья, соединенные повторяющимся образом друг с другом, комплекс свойств которого изменяется при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев [13].

2.1.2 Свойства полимеров

Полимеры могут находиться в жидком и твердом состояниях (газообразное состояние для них не характерно), аморфном и кристаллическом фазовых состояниях, а также в стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем деформационных физических состояниях.

Полимеры имеют высокую стойкость в таких средах, как щелочи и концентрированные кислоты. В отличие от металлов они не подвержены электрохимической коррозии. С увеличением молекулярной массы снижается растворимость полимеров в растворителях органического происхождения. Полимеры с пространственной структурой практически не подвержены действию органических растворителей.

Для полимеров характерен широкий диапазон механических характеристик, сильно зависящий от их структуры. Кроме структурных параметров большое влияние на механические свойства полимеров оказывают внешние факторы: температура, длительность и частота или скорость

нагрузки, давление, вид напряженного состояния, термообработка, характер окружающей среды и др. [17].

В зависимости от строения макромолекул свойства полимеров могут меняться в очень широких пределах.

Форма макромолекул влияет на структуру и свойства полимеров.

В линейных и разветвленных макромолекулах, атомы или группы атомов могут вращаться вокруг ординарных связей, постоянно изменяя свою пространственную форму. Это свойство обеспечивает гибкость макромолекул, и они могут изгибаться, скручиваться, распрямляться. Поэтому для линейных и разветвленных полимеров характерно высокоэластичное состояние, они обладают термопластическими свойствами: размягчаются при нагревании и затвердевают при охлаждении без химических превращений.

Линейные полимеры могут иметь регулярную и нерегулярную структуру.

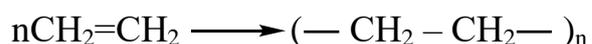
В полимерах регулярной структуры отдельные звенья цепи повторяются в определенной последовательности и располагаются в определенном порядке в пространстве, их называют стереорегулярными. Стереорегулярность изменяет тепловые и механические свойства полимеров.

2.1.3 Способы получения полимеров

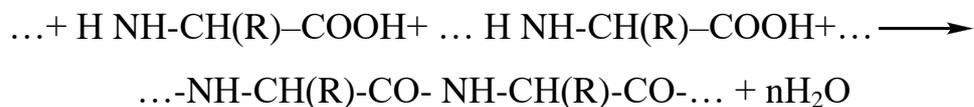
Синтетические полимеры получают в основном двумя методами полимеризацией и поликонденсацией.

Полимеризация – процесс последовательного соединения одинаковых или различных молекул мономеров в одну сложную молекулу высокомолекулярного вещества полимера без образования и выделения побочных низкомолекулярных соединений, вследствие чего элементарный состав полимера и мономера один и тот же. Полимеризацией получают полиэтилен, поливинилхлорид, полиизобутилен, полистирол, полиакрилаты и другие полимеры, широко применяемые в изготовлении изделий бытового и промышленного назначения [18].

Например, получение полиэтилена:



Поликонденсация – процесс соединения молекул одного или нескольких мономеров, в результате которого образуется макромолекула полимера и выделяется низкомолекулярный побочный продукт (вода, спирт, аммиак, хлористый водород) [18].



Полимеризация мономеров с кратными связями протекает по законам цепных реакций в результате разрыва неопределенных связей. Макромолекула при цепной полимеризации образуется очень быстро и сразу же приобретает конечные размеры, т. е. не возрастает при увеличении длительности процесса.

Полимеризация мономеров циклического строения происходит за счет раскрытия цикла и в ряде случаев протекает не по цепному, а по ступенчатому механизму. Макромолекула при ступенчатой полимеризации образуется постепенно, т. е. сначала образуется димер затем тример и т.д., поэтому молекулярная масса полимера растет со временем. Принципиальное отличие цепной полимеризации от ступенчатой и от поликонденсации состоит в том, что на разных стадиях процесса реакционная смесь всегда состоит из мономера и полимера и не содержит ди-, три-, тетрамеров. С увеличением продолжительности реакции растет лишь число макромолекул полимера, а мономер расходуется постепенно. Молекулярная масса полимера не зависит от степени завершенности реакции или, что, то же, от конверсии мономера, которая определяет только выход полимера [19].

2.2 Биоразлагаемые полимеры

Биоразлагаемые полимеры (англ. Biodegradable polymer; биодegradуемые полимеры) – это класс полимеров, в состав которых входят вещества, образующиеся в результате жизнедеятельности растений или животных (целлюлоза, белок, крахмал, нуклеиновая кислота, природная смола и т.д.), а также в процессе биосинтеза в клетках живых организмов, способные при соответствующих условиях разлагаться на нейтральные для окружающей среды вещества [12].

Биоразлагаемыми полимерами принято называть материалы, которые разлагаются под воздействием природных факторов, в том числе микроорганизмами и получены из возобновляемых и не возобновляемых сырьевых источников, а также материалы, которые не разлагаются микроорганизмами, но получены из возобновляемых ресурсов.

В отличие от других пластмасс, биоразлагаемые полимеры могут разлагаться в условиях окружающей среды под воздействием таких микроорганизмов, как бактерии и грибки. Полимер обычно считается биоразлагаемым, если вся его масса разлагается в земле или воде за полгода. Продуктами разложения часто являются углекислый газ и вода [4].

Для переработки биоразлагаемых полимеров подходит большинство методов, применяемых при производстве стандартных пластмасс, в том числе горячее формование, экструзия, литье под давлением и выдувное формование [20].

2.2.1 Классификация биоразлагаемых полимеров

Традиционно доступными являются более 30 различных биополимеров, которые находят широкое применение не только на рынке упаковки, но и в таких направлениях, как текстиль, сельское хозяйство, медицина, строительство и отделка.

На рисунке 3 представлена классификация биоразлагаемых полимеров.

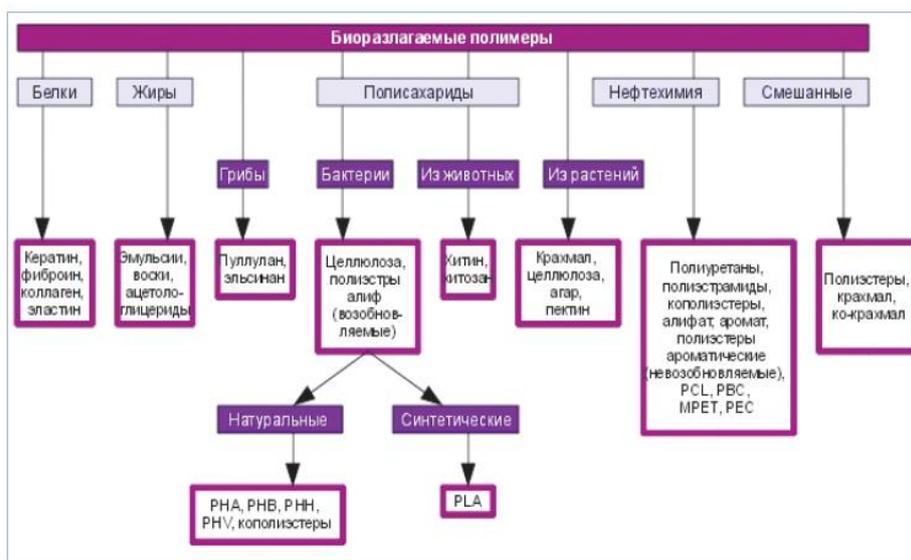


Рисунок 3 – Классификация биоразлагаемых полимеров [12]

2.2.2 Получение и применение биоразлагаемых полимеров

В области разработки биоразлагаемых полимеров можно выделить основные направления[8]:

- получение полиэфиров гидроксикарбоновых кислот,
- получение пластмасс на основе воспроизводимых природных полимеров,
- придание биоразлагаемости промышленным многотоннажным полимерам.

Несмотря на то, что в области создания биоразлагаемых полимеров активно развиваются первые два направления, важное место в исследованиях занимает проблема предоставления свойств биоразложения хорошо освоенным многотоннажным промышленным полимерам: полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида, полистирола и полиэтилентерефталата, поскольку перечисленные полимеры и изделия из них при погребении могут храниться "вечно", то вопрос придания им способности разлагаться стоит особенно остро.

Несмотря на то, что в настоящее время доля биоразлагаемых пластиков на рынке в мире чрезвычайно мала, потенциал этого рынка огромен. Дальнейшее ужесточение экологических требований может помочь биоразлагаемым пластмассам успешно конкурировать с обычными пластмассами, заменяя их. В настоящее время самая «массовая» сфера применения биоразлагаемых пластиков – тара и упаковка для пищевых продуктов. Однако уже известны примеры применения биопластиков в отраслях технологий, автомобилестроения, игрушек и т. д.

Биоразлагаемые полимеры используются, например, как оболочка пролонгированных лекарственных средств [21]. Примерами таких полимеров являются сополимеры молочной кислоты и гликолевой кислоты, которые получают или поликонденсацией молочной кислоты и гликолевой кислоты, или полимеризацией с раскрытием цикла лактидом и гликолидом. Было разработано и запатентовано много разных способов получения такого сложного полиэфира.

Разработано, испытано и используется на практике большое количество так называемых систем доставки лекарств, регулирующие выделение (высвобождения) *in vivo* фармацевтических композиций. Например, сложные полиэфиры, такие как поли(D, L-молочная кислота), поли(гликолевая кислота), поли(капролактон) и другие различные сополимеры, использовались для пролонгированного высвобождения биологически активных молекул, таких как прогестерон (progesteron) - они изготавливались в форме микрокапсул, пленок или стержней[22].

2.2.3 Полимеры на основе полиэфиров и гидроксикарбоновых кислот

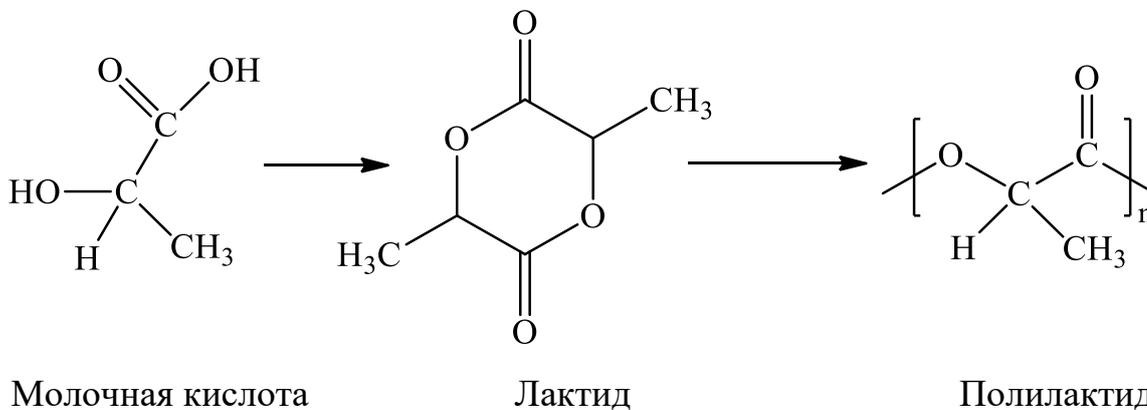
Создание полимеров на основе полиэфиров и гидроксикарбоновых кислот (гликолевой, молочной, масляной, валериановой, капроновой кислот) на сегодняшний день является наиболее быстро развивающимся направлением. Интерес вызывает то, что такие полимеры можно получать как химическим, так микробиологическим путем. Полимеры гидроксикарбоновых кислот получают тремя способами: термической поликонденсацией кислот, поликонденсацией с азеотропной отгонкой воды и через получение циклических эфиров кислот с последующей их каталитической конденсацией [23].

Наиболее перспективным является полиэфир молочной кислоты – полимолочная кислота, иначе говоря полилактид (PLA – зарубежная аббревиатура). Полилактид составляет серьезную конкуренцию традиционным полимерам (ПЭ, ПВХ) благодаря своим потребительским свойствам (прозрачность, глянец), высоким физико-механическими свойствами (высокий модуль упругости при растяжении, температура плавления, способность сохранять предоставленную форму, стойкость к действию масел, устойчивость к воздействию УФ-излучения), а главное, способность к биологическому распаду.

2.3 Полилактид (PLA)

По статистике на рынок всех биоразлагаемых пластмасс 43% приходится на PLA. Полилактиды являются алифатическими полиэфирами, синтезируемыми из молочной (2-гидрокси-пропионовой) кислоты[24].

Полилактид - биосовместимый, биоразлагаемый, термопластичный, алифатический полиэфир, мономером которого является лактид молочной кислоты. Полимер PLA состоит из молочной кислоты. В современной химической терминологии молочная кислота ($C_3H_6O_3$).



Производство полилактида из молочной кислоты может быть осуществлено двумя различными способами. Либо PLA производится непосредственно путем поликонденсации молочной кислоты, либо непосредственно через димер молочной кислоты путем полимеризации с раскрытием кольца. Этот димер называют дилактид.

Поликонденсацию проводят при высоком вакууме и при высокой температуре. В этом случае используют растворитель, который берет на себя удаление полученной воды в реакции конденсации. Так произведенный полимер PLA имеет молекулярную массу между 10,000-20,000. Трудность поликонденсации PLA – это удаление воды из системы, от этого зависит молекулярная масса. Для увеличения молекулярной массы можно проводить процесс поликонденсации с ароматическими растворителями или азеотропной отгонкой воды.

Полимеризация PLA требует мономер высокой чистоты, поскольку примеси мешают ходу реакции и снижают молекулярную массу и качество полимера. Функциональные группы, такие как гидроксильные и карбоновые, вода и т.д. можно рассматривать в качестве примесей. Гидроксильные примеси влияют на реакции образования инициатора, передачи цепи и трансэтерификации что приводит к увеличению скорости полимеризации и

снижению молекулярной массы вместе с уширением молекулярно-массового распределения конечного полимера. Тогда как карбоновые примеси посредством реакции дезактивации, образуют комплекс с катализатором и снижают скорость полимеризации. Тем не менее, это не существенно влияет на молекулярную массу конечного полимера. Есть несколько способов, которые можно использовать для полимеризации молочной кислоты. Основные методы включают конденсацию молочной кислоты, полимеризация в твердом состоянии, а также различные формы раскрытия кольца полимеризации. (рис. 4) [25].

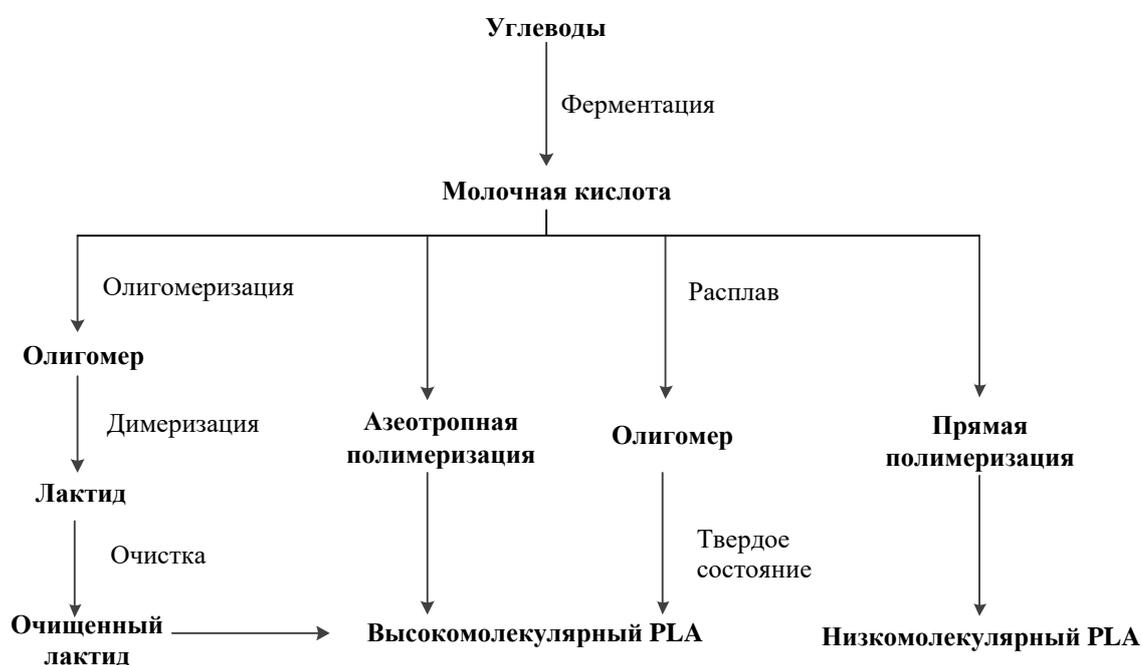


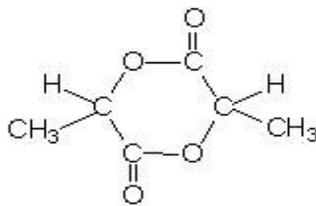
Рисунок 4 - Различные способы синтеза PLA

Различные авторы исследовали синтез различных видов полимеров. Было выявлено, что высокая молекулярная масса полимолочной кислоты может быть синтезирована за один шаг поликонденсации, если используются соответствующие азеотропные растворители. Концентрация катализатора, время полимеризации и температура влияют на выход полимера, молекулярную массу и оптическое вращение.

2.4 Лактид

Лактиды - производные молочной кислоты. Температура плавления L-формы 98°C. Температура плавления рацемата 134-135°C.

Химическая формула:



Лактиды являются циклическими сложными эфирами, при образовании которых каждая молекула, α -гидроксикислоты реагирует и как кислота, и как спирт. Хотя и являются производными оксикислот, хорошо растворимы в нефтяном эфире. При омылении эфиры этого типа, разрушаясь, снова образуют две молекулы оксикислоты. Такое явление наблюдается в некоторых случаях, когда вся масса продуктов реакции, растворенная в нефтяном эфире, не выделяет оксикислот. Последние выпадают только после омыления раствора спиртовой щелочью. Однако далеко не все оксикислоты способны выпадать из растворов нефтяного эфира.

Лактиды могут быть расщеплены гидролитически. При их перегонке происходит декарбонилирование (отщепление оксида углерода) с образованием альдегидов. Легко полимеризуются, хорошо растворимы в нефтяном эфире. Лактид используют главным образом для получения полилактида, применяемого в медицине [26].

В связи с хиральной природой молочной кислоты, лактиды могут существовать в различных формах. Циклический димер имеет два стереоцентра и, следовательно, три стереоизомера (два энантиомера и мезоформу). Энантиомерами называют L-лактид (получают из L-молочной кислоты) и D-лактид (из D-молочной кислоты). Мезо-лактид содержит один атом в L-форме, а другой в D-форме [27,28].

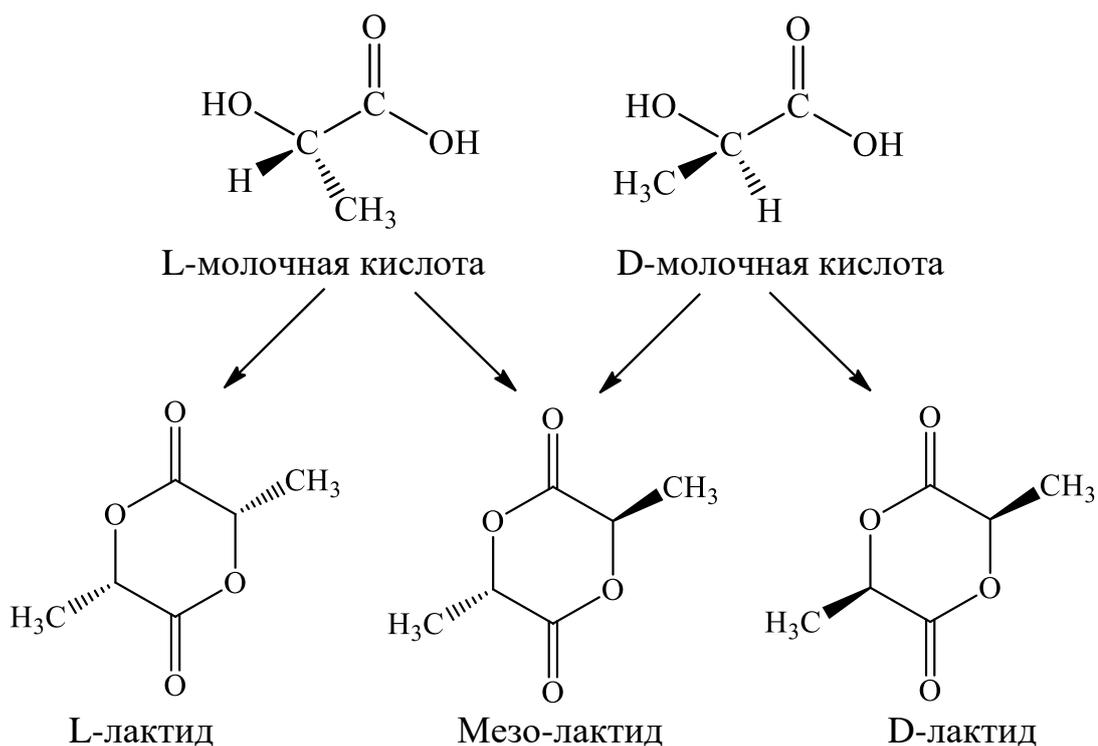


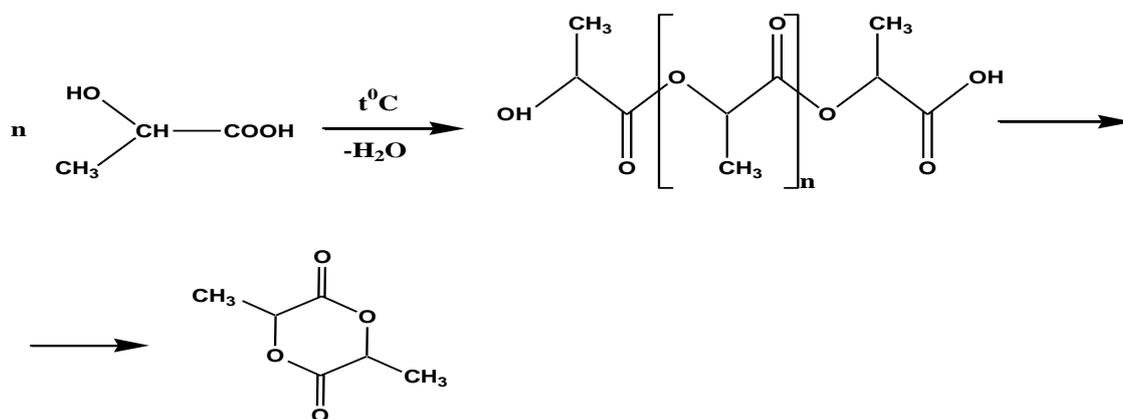
Рисунок 5 – Stereoформы лактида

2.4.1 Получение лактида

Производство лактида заключается в дистилляции молочной кислоты. Сначала отгоняется вода, а затем лактид. Процесс протекает в две стадии. На первой стадии образуется олигомерный линейный лактид при дегидратации молочной кислоты. На второй стадии олигомер деполимеризуется и при пониженном давлении дает лактид [8].

Оптически чистые L- или D-лактид ($T_{\text{плав}}$ 96-98 °С) можно получить из чистых энантиомеров [29].

Образование лактида происходит по следующей схеме:



Главной проблемой является обратимость процесса образования лактида из олигомера. Чтобы сместить равновесие вправо, лактид необходимо удалять из системы. Таким образом, ноу-хау многих патентов по получению лактида заключается в конструкции реакторов и системы отвода лактида из зоны реакции. Необходимо учитывать кинетические и термодинамические факторы и физико-химические свойства реакционной системы, например, ее вязкость.

Выход можно повысить добавлением катализатора: порошок цинка, оксид цинка, титанаты, порошок олова и многие другие.

На практике современные промышленные методы получения лактида включают термическую каталитическую деполимеризацию олигомера. Главным достижением стало использование в этом процессе олова (II), часто применяемого координационного катализатора для полимеризации.

Полученный лактид-сырец содержит остатки МК, воду и олигомеры, которые в дальнейшем синтезе значительно ухудшают свойства полилактида. Поэтому стадия очистки лактида-сырца – необходимый этап для дальнейшего использования лактида в качестве мономера полилактида.

2.5 Молочная кислота

Молочная кислота (2-гидроксипропионовая кислота) является наиболее широко распространенной гидроксикарбоновой кислотой. Она широко используется в фармацевтической, текстильной, кожевенной и химической промышленности [30]. Молочная кислота обладает высокой гигроскопичностью. Поэтому обычно используют ее концентрированные водные растворы - сиропообразные бесцветные жидкости без запаха. Молочная кислота растворима

в воде, этаноле, плохо – в бензоле, хлороформе и других галогенуглеводородах [31]. Молочная кислота является продуктом ферментации сахара или крахмала, где крахмал может быть получен из кукурузы, пшеницы, ржи или риса, сахара из сахарной свеклы, мелассы или сыворотки.

Молочную кислоту получают двумя способами, либо химическим синтезом, либо ферментацией. Гораздо больше внимания посвящается синтезу через ферментацию по нескольким причинам. Это более экологически чистый метод, связано это как с отсутствием агрессивных химикатов и растворителей, так и с использованием возобновляемых источников для синтеза. В дополнение, ферментация – это высокой степени селективный процесс в производстве чистой L (+) или D(-) -молочной кислоты, намного дешевле синтезировать этим способом, потому что используются дешевые субстраты, низкая температура производства, а также при этом наблюдается низкое потребление энергии [30].

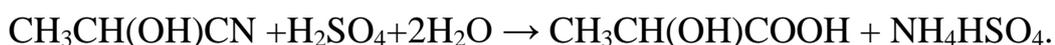
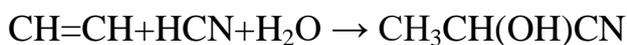
1) Сырье для ферментации. Используются многие источники углерода для микробного производства молочной кислоты. Сахар сам по себе может быть использован как глюкоза, сахароза, лактоза и т.д., или источники сахара, например, патоки, сыворотки, сахарный тростник, крахмалистые материалы из картофеля, пшеницы и т.д. Многие из этих источников углерода являются сельскохозяйственными отходами. В настоящее время, они являются очень дешевыми источниками сырья [32].

Молочную кислоту в основном получают в больших количествах (около 200 тыс. тонн в год) бактериальной ферментацией углеводов. Выход из глюкозы в молочную кислоту составляет более 90 процентов.

Большинство процессов ферментации используют лактобактерии, которые дают высокий выход молочной кислоты [33].

2) Химический синтез. Коммерческий процесс химического синтеза основан на лактонитриле. Добавляется цианистый водород к ацетальдегиду в присутствии основания с получением лактонитрила. Эта реакция происходит в жидкой фазе при высоком атмосферном давлении. Сырой лактонитрил извлекают и очищают перегонкой. Затем его гидролизуют до молочной кислоты,

либо концентрированной HCl или H₂SO₄ до получения соответствующей соли аммония и молочной кислоты. Молочную кислоту затем этерифицируют метанолом с получением метиллактата, который удаляют и очищают путем перегонки и гидролизуют водой под кислотным катализатором с образованием молочной кислоты и метанола [33].



Метод химического синтеза производит рацемическую смесь молочной кислоты. Существуют другие возможные способы, катализированной деградации сахаров, окисление пропиленгликоля, реакция ацетальдегида, окиси углерода и воды при повышенной температуре и давлении, гидролиз хлорпропионовой кислоты и др. [30].

2.6 Способы концентрирования растворов молочной кислоты

2.6.1 Термическая перегонка молочной кислоты

Перегонка или дистилляция - процесс, основанный на различии состава жидкости и ее пара. Чаще всего перегонку применяют для очистки жидких веществ (для их отделения от менее летучих компонентов) или для разделения смесей жидких веществ с различной температурой кипения. Смеси, состав пара которых при перегонке не отличается от состава жидкости, называются нераздельнокипящими или азеотропными.

По условиям проведения работы различают три способа перегонки жидкостей:

1. при атмосферном давлении (простая фракционная перегонка);
2. при пониженном давлении (перегонка в вакууме);
3. с водяным паром.

Для протой перегонки при атмосферном давлении перегоняемую жидкость нагреванием переводят в парообразное состояние и затем конденсируют в отдельной части прибора. При этом полного разделения удается достигнуть лишь в том случае, когда один из компонентов совершенно нелетуч

или разница в температурах кипения разделяемых веществ достаточно велика (80-100°C).

Простейшая установка для перегонки состоит из перегонной колбы, холодильника и приемника дистиллята (рис. 6). Размеры перегонной колбы, должны быть такой, чтобы перегоняемая жидкость заполняла не более 2/3 ее объема. Термометр, показывающий температуру кипения паров жидкости, должен быть размещен так, чтобы шарик ртути находился чуть ниже боковой трубки и полностью омывался парами. Водяное охлаждение применяют при перегонке жидкостей, кипящих до 120 - 140°C. При перегонке веществ с более высокой температурой кипения подачу холодной воды прекращают и охлаждают только водой, имеющейся в рубашке холодильника. При температуре кипения перегоняемой жидкости выше 160°C пользуются воздушным холодильником.

Перегонную колбу в зависимости от температуры кипения перегоняемых веществ нагревают на водяной, масляной, песчаной или воздушной бане. Перегнанное вещество называется дистиллятом. Скорость перегонки регулируют изменением температуры нагревания бани, причем скорость поступления дистиллята в приемную колбу не должна превышать 1-2 капель в секунду. Для обеспечения необходимой скорости перегонки температура в бане должна быть на 30°C выше температуры паров. Пока отгоняется первый компонент смеси, температура перегонки остается постоянной. Резкое повышение температуры свидетельствует о том, что началась перегонка следующего, более высококипящего компонента [23].

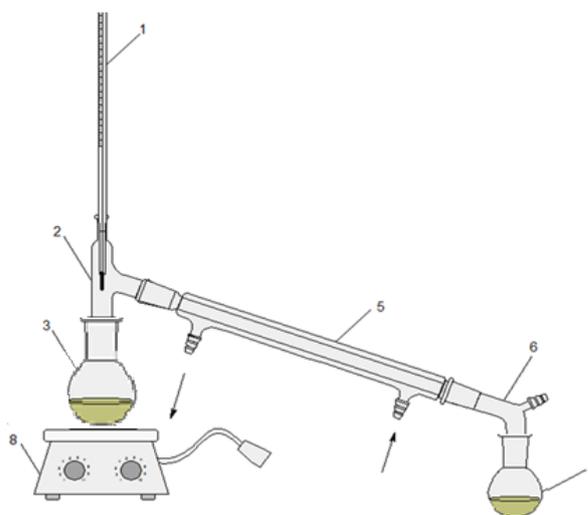


Рисунок 6 – Установка для простой перегонки:

1 – термометр; 2 – трехходовой переходник; 3 – колба; 5 – холодильник Либиха;
6 – аллонж; 7 – приемная колба; 8 – нагревательный элемент.

2.6.2 Концентрирование молочной кислоты с помощью азеотропной отгонки воды

Азеотропными смесями называются такие смеси, у которых пар, находящийся в равновесии с жидкостью, обладает в данных условиях тем же составом, что и сама жидкая смесь. Такие смеси при перегонке образуют конденсат, одинаковый по составу с исходной смесью, вследствие чего они перегоняются целиком при постоянной температуре и, следовательно, не могут быть разделены перегонкой при этих условиях. Иначе и называют постоянно кипящими или нераздельно кипящими. Как установил Д.П. Коновалов, таким свойством обладают смеси, отвечающие точкам максимума или минимума на кривых, выражающих зависимость температур кипения (при постоянном давлении) или давления насыщенного пара (при постоянной температуре) от состава смеси (второй закон Коновалова) [34].

Это явление представляет большое практическое значение, так как не только для разделения самих азеотропных смесей требуется применение других, часто значительно более сложных методов, но соответствующие затруднения возникают и при разгоне любых других смесей той же системы, т. е. смесей из тех же компонентов, но при другом относительном содержании последних. Если

система из данных компонентов обладает азеотропной точкой (точкой максимума или минимума на кривой температур кипения или давления пара), то любая из смесей этой системы при разгонке даже с наиболее эффективно работающей колонкой (лабораторной или производственной) может быть разделена в данных условиях только на азеотропную смесь и компонент, содержащийся в избытке в исходной смеси. Азеотропные смеси существуют во многих системах, встречающихся в производственной или лабораторной практике. Сюда относятся, например, все водные растворы сильных кислот, водные растворы этилового, пропилового или бутиловых спиртов и множество других, как водных, так и неводных систем [35].

Азеотропные смеси бывают двух типов: смеси с минимальной температурой кипения и смеси с максимальной температурой кипения. В первом случае азеотропные смеси кипят при температуре ниже температуры кипения низкокипящего компонента (напр., смесь 95,57% этилового спирта ($t_{\text{кип}} 78,5^\circ$) и 4,43% воды ($t_{\text{кип}} 100^\circ$) кипит при $t 78,15^\circ$). Азеотропные смеси второго типа кипят при температуре выше температуры кипения высококипящего компонента (напр., смесь 68% азотной кислоты ($t_{\text{кип}} 86^\circ$) и 32% воды ($t_{\text{кип}} 100^\circ$) кипит при $t 120,5^\circ$) [36].

2.6.3 Основы азеотропной очистки молочной кислоты

Важной проблемой синтеза лактида является максимальное удаление воды из системы, присутствие которой оказывает негативное влияние на молекулярную массу полимера, снижая ее.

Новый метод очистки молочной кислоты является азеотропная перегонка. Воду из молочной кислоты удаляют в более мягких условиях до тех пор, пока не образуются различные олигомеры молочной кислоты. Далее следует стадия деполимеризации, приводящая к образованию циклического димера молочной кислоты – лактида.

2.7 Методы анализа

2.7.1 Методика определения молочной кислоты

При работе с нормальными растворами задача всегда сводится вначале к определению нормальности неизвестного раствора, а затем к определению количества неизвестного вещества, содержащегося в растворе. Таким образом, основной расчетно-аналитической формулой при всех объемных определениях будет:

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

т. е. произведение нормальности известного раствора на объем известного раствора при достижении конца реакции всегда равно произведению нормальности неизвестного раствора на объем последнего. Это произведение показывает число эквивалентов прореагировавших веществ. Отсюда можно определить нормальность неизвестного раствора N_2 которая будет равна

$$N_2 = \frac{N_1 \cdot V_1}{V_2}$$

Когда величина N_2 известна, применяют общую формулу для определения нормальности по навеске (a):

$$N_2 = \frac{a \cdot 1000}{E \cdot V}$$

Поскольку задачей аналитика является определение величины a , из этой формулы находят:

$$a = \frac{N_2 \cdot V \cdot E}{1000}$$

Или, подставив значение N_2 из формулы (2), получим:

$$a = \frac{N_1 \cdot V_1 \cdot V \cdot E}{V_2 \cdot 1000}$$

где N_1 — нормальность известного раствора;

V_1 — объем известного раствора, пошедшего на титрование;

V_2 — объем определяемого раствора;

V — объем пробы неизвестного раствора;

E — грамм-эквивалент искомого вещества.

Приведенные формулы позволяют проводить все расчеты без поправок на нормальность, так как принимается, что она может быть выражена любым целым или дробным числом. Главное во всяком расчете найти количество эквивалентов, приумножении которых на величину грамм- эквивалента всегда получится количество искомого вещества[37].

2.7.2 Методика определения молекулярной массы олигомера

Определение КЧ олигомера[38]

Кислотное число (к. ч.) - число миллиграммов гидроксида калия, необходимое для нейтрализации свободных карбоновых кислот, которые содержатся в 1 г анализируемого вещества. Кислотное число определяют титрованием навески вещества спиртовым раствором гидроксида калия.

Методика определения следующая. В сухую колбу из термостойкого стекла емкостью по 100 мл со шлифами, взвешенную на аналитических весах, помещают навеску (по 0,2— 0,3г) анализируемого вещества. Взвешивание проводят на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. В колбу приливают по 15 мл этилового спирта, добавляют 3-4 капли индикатора (спиртовой раствор фенолфталеина) и титруют 0,1 н. спиртовым раствором гидроксида калия. Конец титрования определяют по изменению окраски раствора до ярко-розового цвета. Параллельно проводят титрование 15 мл этилового спирта без навески анализируемого вещества (холостой опыт).

Кислотное число (к. ч.) рассчитывают по формуле:

$$\text{КЧ} = \frac{(a - б) \cdot 0,0056 \cdot K}{g}$$

где, а — объем 0,1 н. раствора КОН, пошедший на титрование анализируемого вещества, мл;

б — объем 0,1 н. раствора КОН, пошедший на титрование холостой пробы, мл;

0,0056 — число граммов КОН в 1 мл 0,1 н. раствора КОН;

К — поправка на 0,1 н. раствор КОН;

g— навеска анализируемого вещества, г.

Определение молекулярной массы линейных полиэфиров [39]

Линейные полиэфиры, имеющие строение:



можно рассматривать как высокомолекулярные оксикислоты и определять их молекулярную массу по числу концевых карбоксильных групп. Зная кислотное число такого полимера, определяемое путем титрования гидроксидом калия, можно вычислить молекулярную массу полимера по формуле:

$$MM = \frac{56,11 \cdot 1000}{KЧ}$$

где 56,11 – молекулярная масса KOH, г/моль;

KЧ – кислотное число, выраженное в миллиграммах KOH на 1 г вещества, мг KOH/г

2.7.3 Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия – раздел спектроскопии, изучающий взаимодействие инфракрасного излучения с веществами.

Инфракрасное излучение – часть электромагнитного излучения, занимающего спектральную область между красным концом видимого цвета ($\lambda=0,74$ мкм) и микроволновым излучением ($\lambda \sim 1 - 2$ мм) [40].

При пропускании инфракрасного излучения через вещество происходит возбуждение колебательных движений молекул или их отдельных фрагментов. При этом наблюдается ослабление интенсивности света, прошедшего через образец. Однако поглощение происходит не во всём спектре падающего излучения, а лишь при тех длинах волн, энергия которых соответствует энергиям возбуждения колебаний в изучаемых молекулах. Следовательно, длины волн (или частоты), при которых наблюдается максимальное поглощение ИК-излучения, могут свидетельствовать о наличии в молекулах образца тех или иных функциональных групп и других фрагментов, что широко используется в различных областях химии для установления структуры соединений.

Для структурного анализа органических веществ инфракрасные спектры обычно регистрируются в интервале частот $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$ (длины волн от 2.5 до 20 мкм). При записи спектра на оси абсцисс откладывается в линейной шкале значение волновых чисел в см^{-1} или мкм, на оси ординат – величина пропускания T (в %) [40].

Поглощением в инфракрасной области обладают молекулы, дипольные моменты которых изменяются при возбуждении колебательных движений ядер. Поглощение в ИК-области любого вещества обусловлено колебаниями атомов, которые связаны с изменением межатомных расстояний (валентные колебания) и углов между связями (деформационные колебания). ИК-спектр является тонкой характеристикой вещества. Для идентификации полимеров необходимо снять спектр полимера (в виде пленки, в таблетках с KBr, в виде раствора) на ИК-спектрометре в виде зависимости относительной интенсивности проходящего света, а, следовательно, и поглощаемого света от длины волны или волнового числа. Спектр полимера должен быть хорошо разрешимым. При идентификации полимерных материалов, как правило, сначала анализируют наличие полос поглощения в области валентных колебаний двойной связи (3000 и $1680...1640 \text{ см}^{-1}$) и области деформационных колебаний этих связей ($990...660 \text{ см}^{-1}$). Если они есть в ИК-спектре, то полимер можно отнести к классу ненасыщенных полимеров.

Интерпретацию спектра осложняет тот факт, что полосы поглощения различных групп могут перекрываться, или смещаться в результате ряда факторов. В Таблице 3 приведены диапазоны характеристических частот некоторых групп.

Таблица 3 – Характеристические колебания некоторых групп

Диапазон волновых чисел	Группа атомов
$3600...3100 \text{ см}^{-1}$	гидроксильная, первичная и вторичная аминогруппы
$2400...2100 \text{ см}^{-1}$	тройные $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ или $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ -связи
$200...1500 \text{ см}^{-1}$	карбонильные группы (альдегиды, карбоновые кислоты и их производные), полосы поглощения алкенов, ароматических соединений и гетероциклов, и содержащих связи $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{N}=\text{N}$.

Продолжение табл. 3

Диапазон волновых чисел	Группа атомов
3100...3000 см^{-1}	полосы валентных колебаний СН-связей в фрагментах =CH ₂ и =СН-, ароматических и гетероциклических колец
3000...280 см^{-1}	полосы поглощения СН-связи алкильных групп
2270 см^{-1}	соответствует колебаниям С=N-связи
1724 см^{-1}	валентные колебания С=О в сложноэфирных группах

С помощью метода ИК-спектроскопии можно также определить и изучить межмолекулярные и внутримолекулярные водородные связи, т.к. их образование приводит:

1. к сдвигу полосы в сторону меньших частот;
2. уширению и увеличению интенсивности полосы, отвечающей валентному колебанию группы, участвующей в образовании водородных связей.

Для изучения водородных связей обычно снимают спектры полимеров при нескольких концентрациях в неполярном растворителе.

2.7.4 Дифференциальный термический анализ

Дифференциальный термический анализ (ДТА) - метод исследования, заключающийся в нагревании или охлаждении образца с определенной скоростью и записи временной зависимости разницы температур между исследуемым образцом и образцом сравнения (эталоном), не претерпевающим никаких изменений в рассматриваемом температурном интервале. Метод ДТА применяется для регистрации термических переходов, при которых изменяется либо энтальпия (фазовые переходы), либо теплоемкость вещества (стеклование).

Процессы, сопровождающиеся тепловыми эффектами, приводят к возникновению разности температур между образцом и инертным веществом, что фиксируется на термограммах в виде пиков. Если превращения связаны лишь с изменением теплоемкости (стеклование), то на термограммах могут появиться характерные резкие отклонения (скачки) разности температур. Навески полимера, необходимые для исследования методом ДТА, обычно составляют от нескольких десятков до нескольких сотен миллиграммов, а скорости нагрева чаще всего - от 1 до 10°C/мин. В последнее время навески стремятся уменьшать до миллиграммов, а скорости нагрева увеличивать до

50°С/мин и более. Методом ДТА проводят исследования в широком интервале температур: нижним пределом обычно является температура жидкого азота, верхний же практически не ограничен. Приборы для ДТА выпускаются серийно.

Основной количественной информацией в ДТА являются температурные характеристики превращений. Обычная точность определения температуры $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

Кроме того, по термограммам могут быть оценены тепловые эффекты превращений. Эти оценки основаны на анализе площадей пиков в предположении, что теплота процесса пропорциональна площади пика.

Исследование физических процессов

Переход полимеров из стеклообразного состояния в высокоэластическое или вязкотекучее не является фазовым переходом, так как происходит в пределах одной аморфной фазы. Однако он связан с изменением теплоемкости полимера, что приводит к характерному скачку на дифференциальной кривой. За температуру стеклования обычно принимают начало резкого отклонения дифференциальной кривой от основной линии. Значения температур стеклования, найденные с помощью ДТА, для многих аморфных полимеров хорошо согласуются с данными, полученными другими методами.

Кристаллизация полимеров обычно сопровождается выделением тепла, что на термограммах выражается экзотермическим пиком в том случае, если скорость кристаллизации больше скорости охлаждения или нагревания. Однако отсутствие экзотермических пиков на термограммах не является еще доказательством того, что кристаллизация в данной температурной области не происходит, поскольку этот процесс может идти чрезвычайно медленно. Так как кристаллизация полимеров, в отличие от низкомолекулярных веществ, обычно проходит не полностью, то плавление полимеров при нагревании происходит в некотором интервале температур ($\Delta T_{\text{пл}}$). На практике верхнюю границу этого интервала и принимают за экспериментальную температуру плавления. Наблюдаемые значения $T_{\text{пл}}$ зависят от химической природы макромолекул, молекулярно-массового распределения, условий кристаллизации и способа

определения. Температурный интервал плавления связан с несовершенством кристаллической структуры полимеров и может составлять десятки градусов. В интервале плавления происходят процессы так называемого «частичного» плавления, связанные с постепенным расплавлением наиболее дефектных граней кристаллитов и постадийным плавлением кристаллитов разных размеров и различной степени дефектности. На определенной стадии плавления образовавшийся расплав может рекристаллизоваться. С помощью ДТА можно изучить температурный интервал, температуру плавления, изменение температуры плавления под влиянием различных факторов, определить теплоту плавления. На основании исследований с помощью этого метода анализа можно идентифицировать состав смесей кристаллизующихся полимеров, делать выводы об особенностях структуры полимеров (степень кристалличности, состав статистических и блок-сополимеров, стереорегулярность и т.д.).

В термографических экспериментах температурой плавления полимера обычно считают температуру, соответствующую максимуму пика дифференциальной записи; начало плавления определяют по началу резкого отклонения дифференциальной кривой от основной линии. Температура максимума пика существенно зависит от скорости нагрева. Температура начала плавления от скорости нагрева не зависит, однако ее трудно определить с высокой точностью. Кривая ДТА в области плавления полимеров может иметь более одного пика. Это может быть связано с различием в степени совершенства кристаллитов или полиморфизмом полимера.

Исследование химических процессов

С помощью ДТА можно изучать процессы получения (поликонденсацию, полимеризацию, сополимеризацию и др.) полимеров, определять оптимальные условия этих процессов, исследовать влияние состава исходной смеси на скорость реакции. Этот метод широко используют для определения химических превращений полимеров. Так, с помощью ДТА можно определить оптимальные условия процессов вулканизации каучуков, отверждения эпоксидных смол, сшивания и др., охарактеризовать способность полимера к окислению (например,

сравнивая две термограммы, полученные при нагревании на воздухе и в атмосфере инертного газа), оценить термическую стабильность и термодеструкцию полимера. Более детальные сведения о термическом поведении полимеров получают, совмещая ДТА с другими методами исследования: термогравиметрией, газовой хроматографией, термомеханическим методом исследования полимеров, определением электропроводности и т.д.[41].

3 Экспериментальная часть

Цель работы: исследовать процесс концентрирования раствора молочной кислоты при использовании азеотропной отгонки воды с последующим синтезом лактида.

Задачи работы:

1. Исследовать возможности применения азеотропной отгонки воды в процессе концентрирования водного раствора молочной кислоты и последующего получения олигомера;
2. Изучить и провести процесс синтеза лактида;
3. Подобрать систему азеотропной смеси для концентрирования молочной кислоты, которая позволит сократить время процесса.

В ходе научной работы был синтезирован лактид из 80%-ой L-молочной кислоты в присутствии катализатора окиси цинка с предварительным концентрированием молочной кислоты с помощью АОВ.

3.1 Характеристика используемого сырья

Таблица 4 – Характеристика сырья

Сырье	Химическая формула	Характеристика
Молочная кислота ГОСТ 490-2006	$C_3H_6O_3$	α -оксипропионовая кислота. Летуча с водяными парами; $T_{кип}= 119^{\circ}C$; растворима в воде, спирте, эфире; при выпаривании в вакууме образуются кристаллы.
Окись цинка ГОСТ 10262-73 (изм.4), W–99,7%.	ZnO	Бесцветные кристаллы; $\rho= 5,7 \text{ г/см}^3$. Желтеет при прокаливании, не плавится, возгоняется при $T > 1800^{\circ}C$.
Толуол (ЧДА)–(Экос-1) ГОСТ 5789-78, W–99,5%.	C_7H_8	Бесцветная летучая жидкость с резким запахом. Смешивается в неограниченных пределах с углеводородами, многими спиртами и эфирами, не смешивается с водой. Образует азеотропные смеси

Продолжение табл.4

Сырье	Химическая формула	Характеристика
Тетрахлорметан (ХЧ) – (Экос -1). ГОСТ 20288-74, Wне менее99,8%.	CCl_4	Прозрачная легко испаряющаяся практически негорючая жидкость со сладковатым напоминающим хлороформ запахом. Плохо растворяется в воде. Образует азеотропные смеси.
Бромбензол (Ч)–ТУ 6-09-3774-74.	C_6H_5Br	Бесцветная горючая жидкость с характерным запахом. Образует азеотропные смеси.
Дихлорбензол (ACROSORGANICS), W–99%.	$C_6H_4CCl_2$	Бесцветные кристаллы; растворяется в этаноле и диэтиловом эфире, п-дихлорбензол - также в бензоле, хлороформе.
Хлорбензол ГОСТ 646-84, W – 99,7%.	C_6H_5CCl	Горючая жидкость с характерным запахом. $T_{кип}=130 – 133 \text{ }^\circ\text{C}$; $\rho=1,11 \text{ г/см}^3$;
Бензол (ХЧ) – ГОСТ 5955-75, W –99,8%.	C_6H_6	Бесцветная жидкость со специфическим сладковатым запахом $T_{кип}=80,1 \text{ }^\circ\text{C}$; $\rho=0,8786 \text{ г/см}^3$
Бензин«Калоша» – растворитель Нефрас С2-80/120 (ТУ 38.401-67-108-92)		Горючая смесь лёгких углеводородов $T_{кип}=33-205^\circ\text{C}$ (в зависимости от примесей); $\rho=0,71 \text{ г/см}^3$.
Керосин «Керосин осветительный», ТУ 38.71-58-10-90.	-	Горючая смесь жидких углеводородов (от C8 до C15) $T_{кип}=150-200 \text{ }^\circ\text{C}$; $\rho=0,78-0,85 \text{ г/см}^3$.
Этилацетат (ХЧ)–ГОСТ 22300-76, Wне менее 99,7%.	$C_4H_8O_2$	Бесцветная летучая жидкость с резким запахом $T_{кип}=77 \text{ }^\circ\text{C}$; $\rho=0,902 \text{ г/см}^3$.

3.2 Концентрирование раствора молочной кислоты

В данной работе концентрирование МК проводили на лабораторной установке для простой перегонки с использованием азеотропной очистки, нагрев осуществляли колбонагревателем.

Аппаратура и посуда: термометр; прямой холодильник; алонж; круглодонная колба; штатив; приемник; весы.

1 В круглодонную колбу загружалось 30 мл МК и растворители. Смесь нагревалась при нормальном давлении до температуры кипения, при этом происходил процесс отгонки воды.

Расчет азеотропной смеси был произведен с использованием справочника («Таблицы азеотропных смесей» Л. Хорсли).

Таблица 5 – Азеотропные смеси [36]

№ п.п.	Компонент А = вода			Азеотропная смесь	
	Компонент Б				
	Название	формула	T _{кип.} , °C	T _{кип.} , °C	весовой % комп. А
1	Четыреххлористый углерод	CCl ₄	76,75	66	4,1
2	Толуол	C ₇ H ₈	110,7	84,1	19,6
3	Хлорбензол	C ₆ H ₅ Cl	132,1	90,2	28,4
4	Бромбензол	C ₆ H ₅ Br	156	-	-
5	Дихлорбензол	C ₆ H ₄ Cl ₂	174,5	-	-
6	Бензол	C ₆ H ₆		80,1	8,83
7	Бензин	-	80,1	-	-
8	Керосин	-		-	-

Расчет азеотропной смеси

Азеотропная смесь: CCl₄ – вода

$$\rho(\text{CCl}_4) = 1,59 \text{ г/см}^3$$

$$t_{\text{кип}}(\text{CCl}_4) = 76,75^\circ\text{C}$$

$$t_{\text{кип}}(\text{азеотроп.см}) = 66^\circ\text{C}$$

Весовой % компонента А (вода) = 4,1%

$$\rho(\text{МК}) = 1,19 \text{ г/см}^3 \text{ [34].}$$

Рассчитывается, какое количество CCl₄ необходимо добавить к 30 мл 80%-ной молочной кислоты.

Переводим единицы объема (мл) в единицы массы (г):

$$m = V \cdot \rho$$

$$m(\text{МК}) = 30 \text{ мл} \cdot 1,19 \text{ г/см}^3 = 35,7 \text{ г}$$

Составляется пропорция:

$$35,7 \text{ г (МК)} - 100\%$$

$$X \text{ г (H}_2\text{O)} - 20\%$$

$$X = 7,14 \text{ г}$$

Следовательно, должно отогнаться 7,14 г воды.

Составляется пропорция по CCl₄: известно, что азеотроп содержит 4,1% весовых воды, тогда:

$$4,1\% - 95,9\%$$

$$7,14 \text{ г} - X \text{ г}$$

$$X=29 \text{ г}$$

$$m(\text{CCl}_4) = 161 \text{ г}$$

$$V = m/\rho$$

$$V(\text{CCl}_4) = 161 / 1,59 = 101,26 \text{ мл}$$

Для процесса перегонки необходимо взять:

$$V(\text{МК}) = 30 \text{ мл}$$

$$V(\text{CCl}_4) = 101,26 \text{ мл (+20\%)} = 122 \text{ мл}$$

Аналогично расчетам азеотропной смеси CCl_4 -вода рассчитывают и объемы других растворителей.

Таблица 6 –Стадия концентрирования молочной кислоты

Азеотроп	V(растворителя), мл	Время, мин	V дистиллята, мл	V H ₂ O, мл
МК	-	120	-	-
МК+CCl ₄	125	105	107,4	5,4
МК+толуол	40	60	36,5	4,5
МК+ХБ	20	40	17,8	6,8
МК+ББ	16	40	11,4	5,3
МК+ДХБ	16	30	5,9	4,2
МК+бензол	90	40	82,9	4,1
МК+бензин	18	35	10	4,7
МК+керосин	18	25	10	4,1
МК+CCl ₄ +ХБ	145	45	135,1	6,5
МК+CCl ₄ +толуол	165	35	158,7	4,8
МК+CCl ₄ +бензол	215	50	207,9	6
МК+CCl ₄ +бензин	143	35	131,3	2,5
МК+CCl ₄ +керосин	143	70	123,5	5,4
МК+CCl ₄ +ББ	141	55	120	6,6

Ниже представлены диаграммы удаления воды во время концентрирования МК с различными азеотропами.

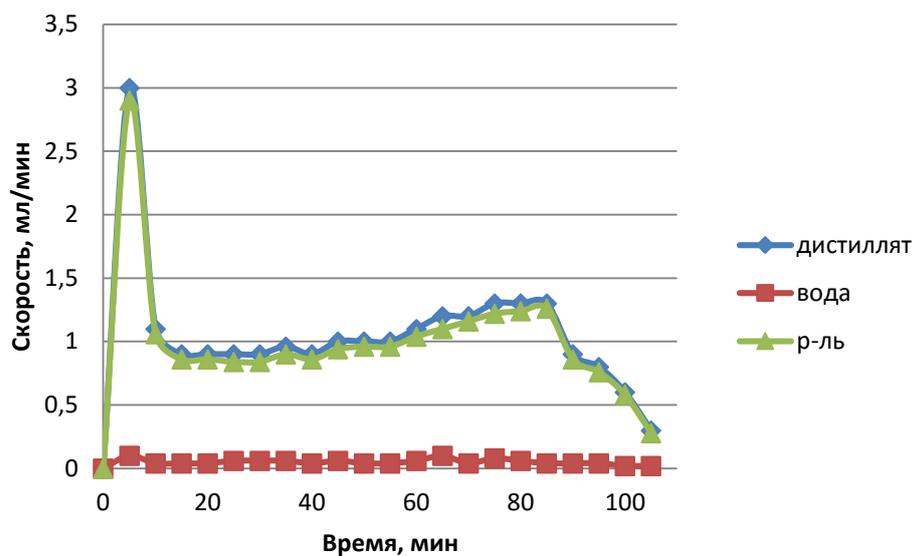


Рисунок 7 – Диаграмма удаления воды с CCl_4

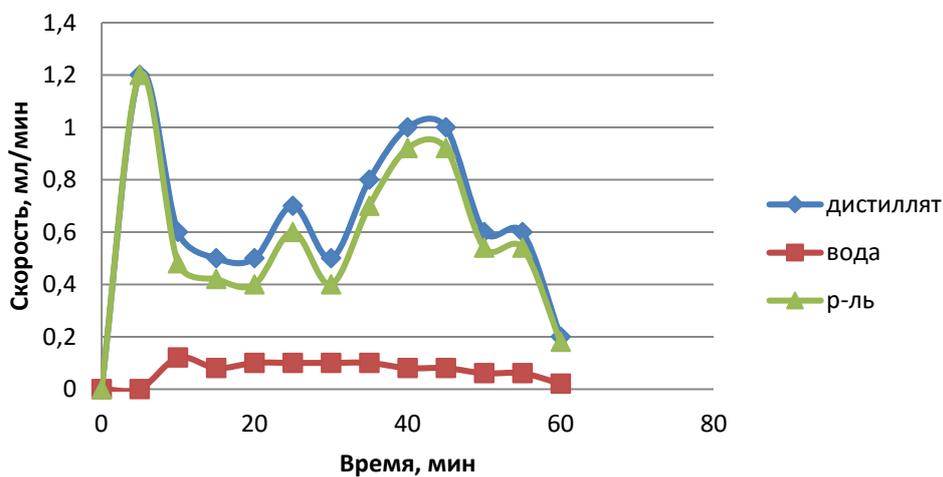


Рисунок 8 – Диаграмма удаления воды с толуолом

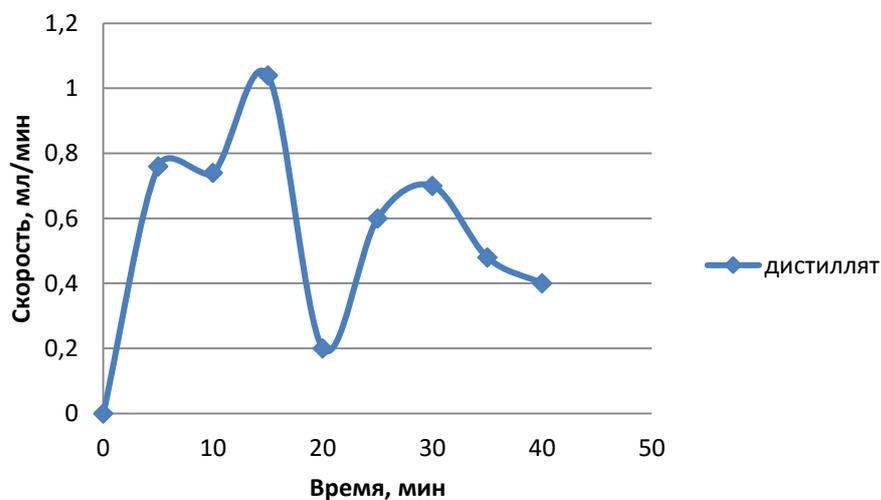


Рисунок 9 – Диаграмма удаления воды с ХБ

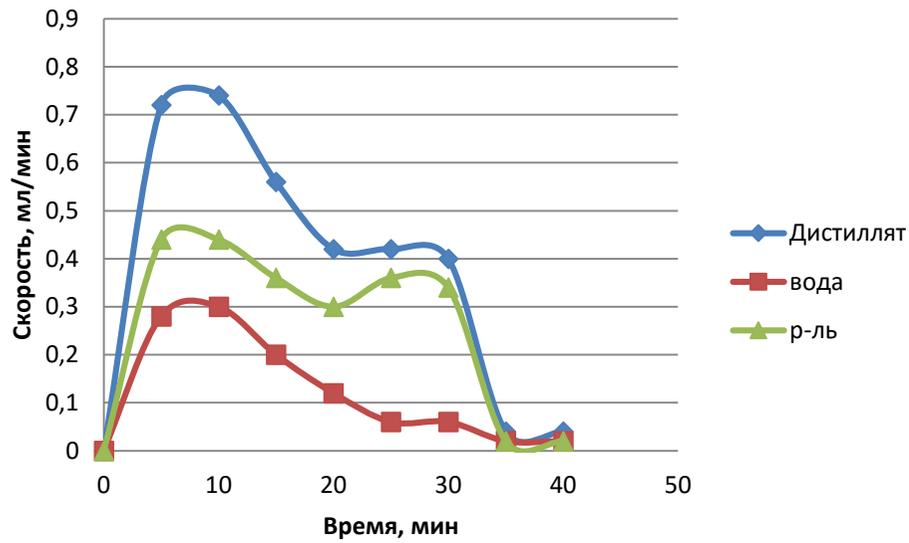


Рисунок 10 – Диаграмма удаления воды с ББ

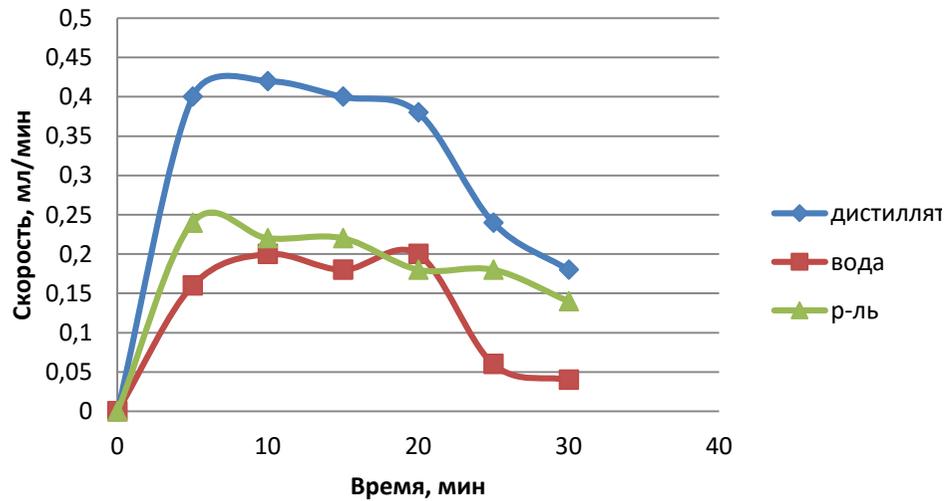


Рисунок 11– Диаграмма удаления воды с ДХБ

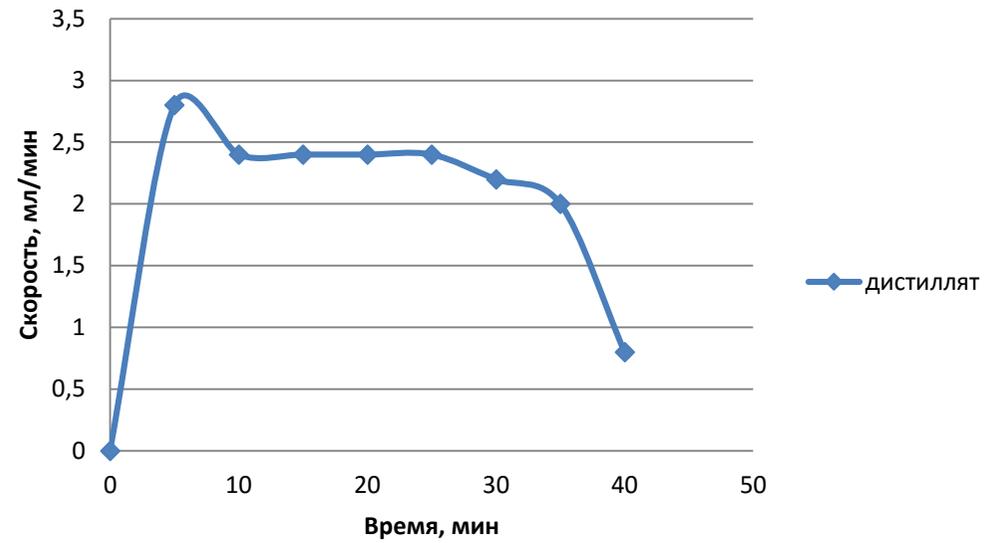


Рисунок 12 – Диаграмма удаления воды с бензолом

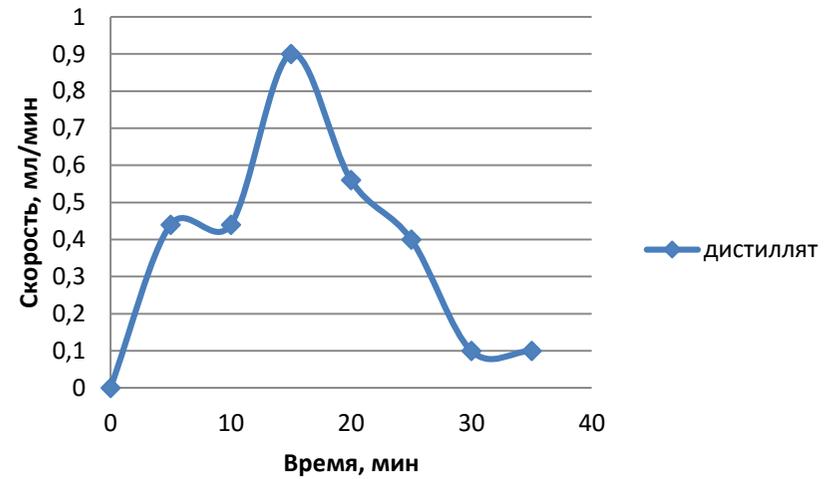


Рисунок 13 – Диаграмма удаления воды с бензином

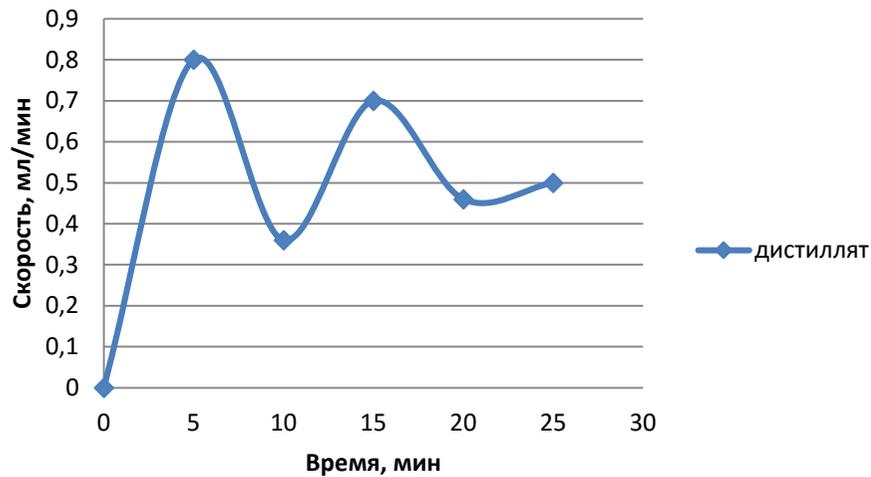


Рисунок 14 – Диаграмма удаления воды с керосином

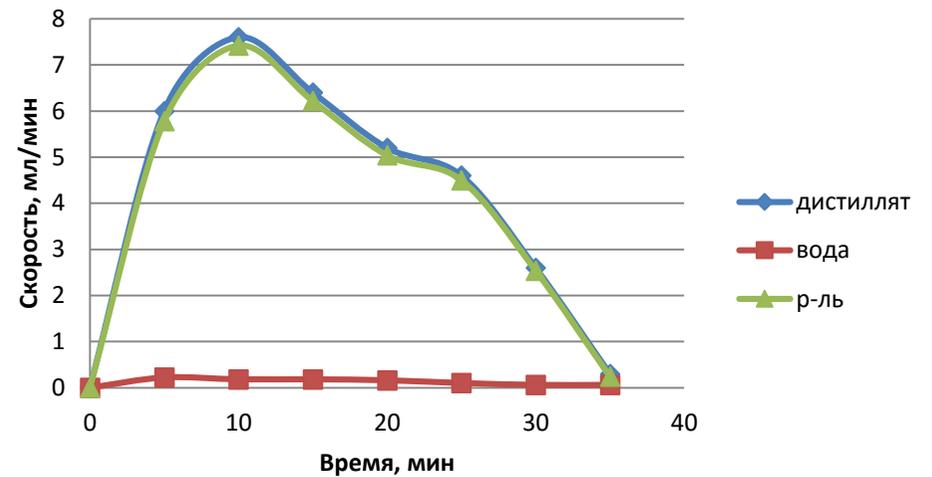


Рисунок 16 – Диаграмма удаления воды с CCl_4 и толуолом

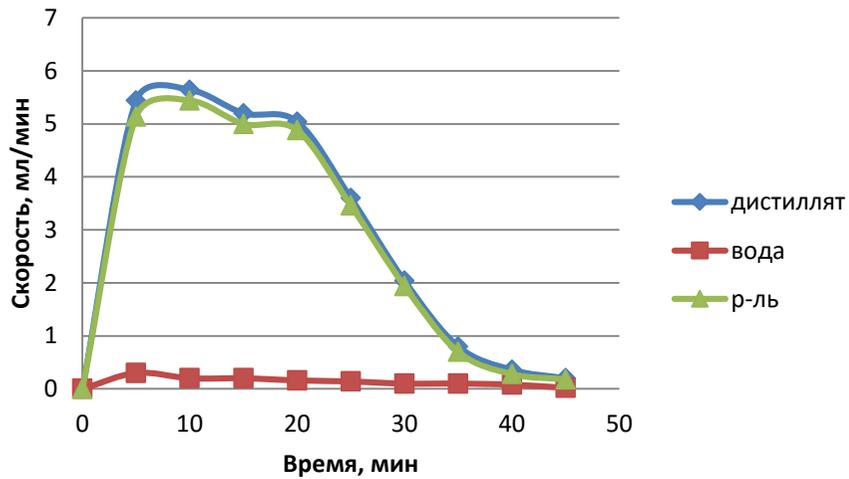


Рисунок 15 – Диаграмма удаления воды с CCl_4 и ХБ

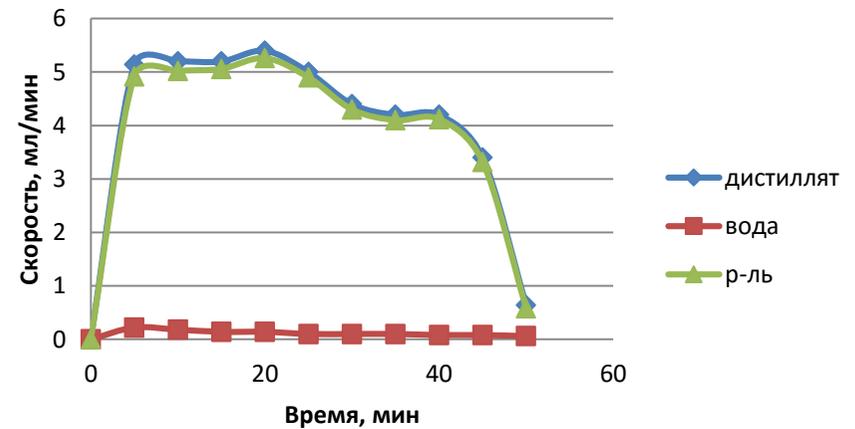


Рисунок 17 – Диаграмма удаления воды с CCl_4 и бензолом

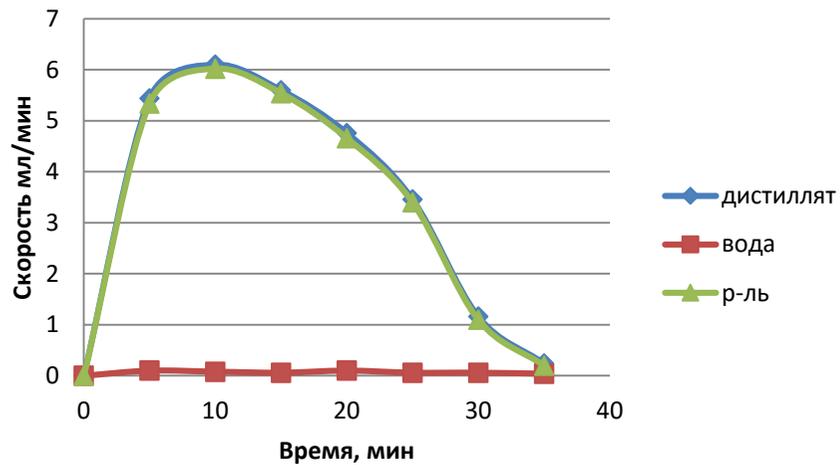


Рисунок 18 – Диаграмма удаления воды с CCl_4 и бензином

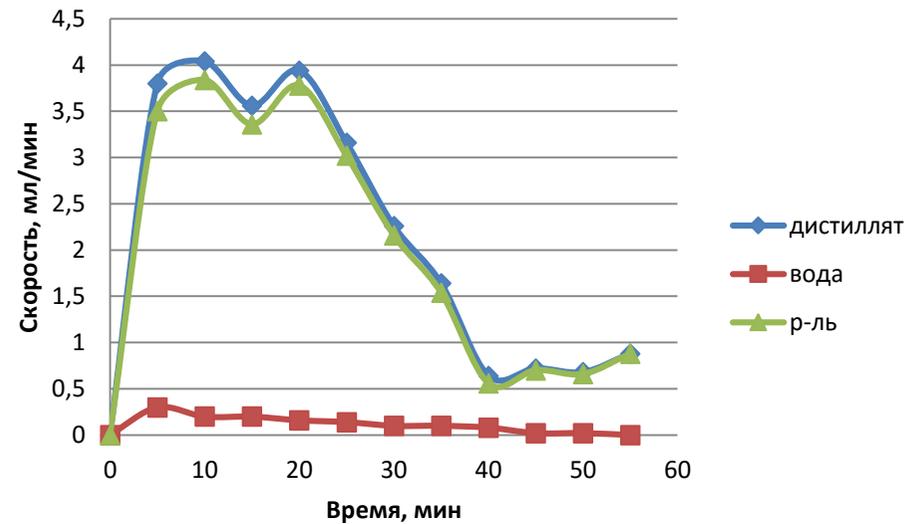


Рисунок 20 – Диаграмма удаления воды с CCl_4 и ББ

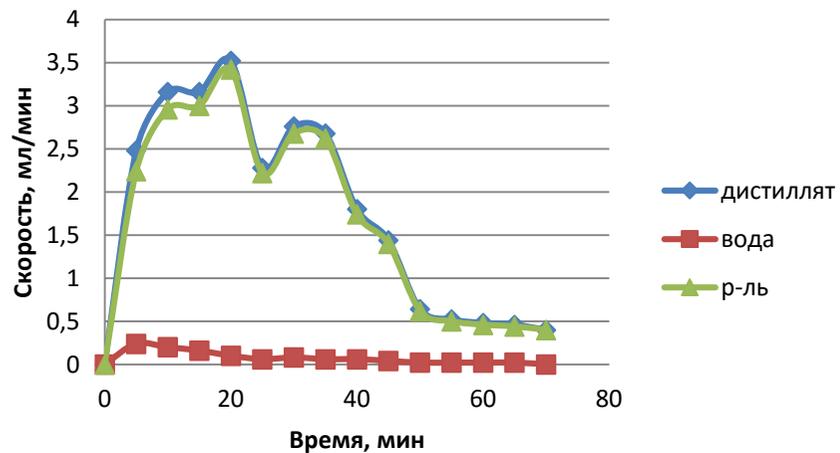


Рисунок 19 – Диаграмма удаления воды с CCl_4 и керосином

Отогнанная вода была оттитрована и по полученным данным определено содержание МК в ней [37].

Для титрования был приготовлен водный раствор NaOH и определена его нормальность ($N_1=0,098$ н). Нормальность воды (N_2) определяется по формуле:

$$N_2 = \frac{N_1 \cdot V_1}{V_2}$$

И по полученным данным рассчитывается содержание молочной кислоты во взятом растворе по формуле:

$$a = \frac{N_2 \cdot V \cdot E}{1000}$$

Результаты представлены в табл.7.

Таблица 7 – Результаты титрования воды

Азеотроп	$V_{\text{ср}}$, мл	N_2 , н	$a \cdot 10^5$, г
МК+CCl ₄	0,20	0,098	1,96
МК+толуол	0,30	0,147	2,94
МК+ББ	0,28	0,139	2,78
МК+ДХБ	0,20	0,098	1,96
МК+CCl ₄ +толуол	0,77	0,376	7,51
МК+CCl ₄ +бензол	0,23	0,114	2,29
МК+CCl ₄ +бензин	0,37	0,180	3,59
МК+CCl ₄ +керосин	0,13	0,065	1,31
МК+CCl ₄ +ББ	0,40	0,196	3,92

По полученным данным видно, что в отогнанной воде присутствует молочная кислота в незначительных количествах.

2 Когда вода перестает отгоняться, добавляем катализатор окись цинка (ZnO) в количестве 1,5 % от массы МК и получаем олигомер путем поликонденсации в течение ~40 минут. Полученный олигомер представляет собой вязкую массу от желтого до темно-коричневого цвета, которая очень быстро затвердевает при охлаждении.

Таблица 8 – Стадия олигомеризации молочной кислоты

Азеотроп	Масса МК после стадии концентрирования, г	Масса катализатора, г	Время олигомеризации, мин	Масса олигомера, г
МК	27,80	0,42	40	26,26

Продолжение табл.8

Азеотроп	Масса МК после стадии концентрирования, г	Масса катализатора, г	Время олигомеризации, мин	Масса олигомера, г
МК+CCl ₄	43,82	0,66	40	26,94
МК+толуол	31,48	0,47	40	26,78
МК+ХБ	34,95	0,52	40	29,20
МК+ББ	25,40	0,38	40	24,90
МК+ДХБ	37,92	0,57	40	32,46
МК+бензол	36,17	0,54	40	29,88
МК+бензин	32,73	0,49	40	31,43
МК+керосин	34,81	0,52	40	33,92
МК+CCl ₄ +ХБ	34,32	0,51	40	31,70
МК+CCl ₄ +толуол	29,64	0,44	40	25,80
МК+CCl ₄ +бензол	32,30	0,48	40	30,04
МК+CCl ₄ +бензин	29,52	0,44	40	27,68
МК+CCl ₄ +керосин	38,28	0,57	40	30,88
МК+CCl ₄ +ББ	34,68	0,52	40	29,36

Из полученных олигомеров были отобраны пробы и проведен анализ на определение кислотного числа[38] и молекулярной массы [39].

Для определения КЧ навеска олигомера была растворена в 15 мл этилового спирта и полученный раствор оттитрован спиртовым раствором КОН (0,1 н). Параллельно проведен холостой опыт.

И по полученным данным рассчитывается КЧ олигомера по формуле:

$$КЧ = \frac{(a - b) \cdot 0,0056 \cdot K}{g}$$

Расчет молекулярной массы проводился по формуле:

$$ММ = \frac{56,11 \cdot 1000}{КЧ}$$

Результаты представлены в табл.9

Таблица 9 – Результаты определения КЧ и ММ олигомеров

Азеотроп	m навески, г	V, мл	КЧ, г КОН/г	ММ, г/моль
МК+ББ	0,2254	7,9	0,18919	297
МК+CCl ₄ +толуол	0,2378	12,2	0,28079	200
МК+CCl ₄ +бензол	0,1898	16,0	0,46413	121
МК+CCl ₄ +бензин	0,196	17,0	0,47808	117
МК+CCl ₄ +керосин	0,2104	7,5	0,19201	292

Продолжение табл.9

Азеотроп	m навески, г	V, мл	КЧ, г КОН/г	ММ, г/моль
МК+CCl ₄ +ББ	0,1933	7,2	0,20029	280

3.3 Синтез лактида

Аппаратура и посуда: круглодонная колба; штатив; колба – приемник; стеклянная палочка; термометр; весы; вакуумный насос; электромагнитная мешалка; воздушный холодильник; насадка Вюрца; аллонж.

После того как масса олигомеризовалась необходимо собрать стандартную лабораторную установку для вакуумной перегонки без холодильника для деполимеризации олигомера и получения лактида-сырца.

Процесс получения лактида проводится на простой перегонной установке с применением воздушного холодильника под вакуумом. Олигомер нагревается до 170-200°C и создается вакуум от 1 до 14 мБар. Полученный лактид-сырец представляет собой от светло-желтого до белого цвета кристаллы.

Таблица 10 – Синтез лактида-сырца

Азеотроп	Время синтеза, мин	Масса лактида-сырца, г	Выход лактида-сырца, %	T _{пл} лактида-сырца, °C
МК	150	2,54	17	
МК+CCl ₄	120	5,50	20	83-86
МК+толуол	90	4,82	18	82-85
МК+ХБ	90	6,38	22	
МК+ББ	90	5,82	19	78-81
МК+ДХБ	60	5,34	17	80-83
МК+бензол	160	4,98	20	
МК+бензин	110	3,54	23	
МК+керосин	100	3,40	27	
МК+CCl ₄ +ХБ	180	5,60	22	
МК+CCl ₄ +толуол	40	5,22	19	80-83
МК+CCl ₄ +бензол	60	3,58	25	76-79
МК+CCl ₄ +бензин	50	3,32	19	101
МК+CCl ₄ +керосин	70	5,30	21	110
МК+CCl ₄ +ББ	60	4,42	18	115

3.4 Очистка лактида

Аппаратура и посуда: фильтр Шотта; колба Бунзена; водяная баня; стакан; вакуумный насос; чашка Петри; вакуум – сушильный шкаф.

Для получения лактида с температурой плавления 97-98°C, лактид-сырец нужно очистить. Очистка осуществлялась методом перекристаллизации из этилацетата, до тех пор, пока лактид не примет нужную температуру плавления. В дальнейшем лактид полимеризуется при высокой температуре, с добавлением катализатора октоата олова, и получается высокомолекулярный полилактид – биоразлагаемый полимер.

Перекристаллизация - метод очистки вещества, основанный на различии растворимости вещества в растворителе при различных температурах (обычно интервал температур от комнатной до температуры кипения растворителя, если растворитель - вода, или до какой-то более высокой температуры) включает в себя следующие этапы:

1. Выбор растворителя;
2. Предварительное удаление примесей;
3. Приготовление насыщенного горячего раствора;
4. Отделение не растворившихся примесей, обработка раствора адсорбентами, отделение от адсорбента;
5. Охлаждение раствора;
6. Отделение образовавшихся кристаллов;
7. Промывка кристаллов чистым растворителем;
8. Сушка.

Достоинство метода: высокая степень очистки.

Недостаток метода: большие потери вещества в ходе перекристаллизации: всегда часть растворённого вещества в осадок не выпадет, потери при перекристаллизации нередко составляют 40÷50%. Растворителем могут быть вода, этанол (95 %), метанол, ацетон, гексан, пентан- в зависимости от условий. Если растворителем является вода, то нагревание проводят на водяной бане [42].

В данной работе для выделения и очистки лактида используется метод перекристаллизации, растворитель - этилацетат.

Полученный лактид необходимо растворить в этилацетате, нагреть смесь до полного растворения, охладить и с помощью воронки Бюензена отфильтровать лактид. После перекристаллизации лактид сушат в вакуум-сушильном шкафу при 300 мБар и 45-50°C. Полученный лактид представляет собой кристаллы белого цвета. Контроль чистоты веществ осуществляли по температуре плавления.

Перекристаллизация проводилась один раз, так как целью работы являлось выявление степени чистоты лактида в зависимости от растворителя, используемого на стадии концентрирования МК, чистота лактида определялась по температуре плавления (Melting Point M-560).

После очистки лактида-сырца были получены данные, представленные в табл.11.

Таблица 11 – Очистка лактида-сырца

Азеотроп	Время синтеза, мин	Масса лактида, г	Выход лактида, %	T _{пл} лактида, °C
МК	150	2,54	7	80-83
МК+CCl ₄	120	5,50	15	96-99
МК+толуол	90	4,82	13	90-93
МК+ХБ	90	6,38	17	79-81
МК+ББ	90	5,82	16	79-82
МК+ДХБ	60	5,34	16	82-85
МК+бензол	160	4,98	13	79-82
МК+бензин	110	3,54	10	95-98
МК+керосин	100	3,40	9	80-82
МК+CCl ₄ +ХБ	180	5,60	16	95-98
МК+CCl ₄ +толуол	40	5,22	15	79-82
МК+CCl ₄ +бензол	60	3,58	10	77-80
МК+CCl ₄ +бензин	50	3,32	10	80-83
МК+CCl ₄ +керосин	70	5,30	16	96-99
МК+CCl ₄ +ББ	60	4,42	13	99-102

4 Обсуждение результатов

Биоразлагаемые полимеры применяются для производства экологически чистой биоразлагаемой упаковки, одноразовой посуды, средств личной гигиены. Применение биоразлагаемых полимеров в упаковочной и пищевой промышленности позволяет решить проблему утилизации упаковки, сводя к минимуму вредное влияние на окружающую среду.

Существует несколько способов синтеза биополимеров:

1. Производство биоразлагаемых полиэфиров на основе гидроксикарбоновых кислот.
2. Придание биоразлагаемости крупнотоннажным промышленным полимерам.
3. Производство пластических масс на основе воспроизводимых природных ресурсов.

Самыми перспективными и распространенными биополимерами являются полигликолид и полилактид. Ввиду своей биосовместимости и биорезорбируемости, полилактид широко применяется для изготовления медицинских изделий и пролонгированных лекарств.

Полилактид обычно получают полимеризацией лактида, синтез которого обычно включает следующие стадии:

1. Концентрирование раствора молочной кислоты;
2. Получение олигомеров молочной кислоты с использованием катализатора (окиси цинка);
3. Получение лактида-сырца и его очистка;

Молочная кислота крайне гигроскопична, поэтому ее прямое использование в синтезе полилактида вызывает затруднения. Однако, получаемый из нее циклический димер – лактид более удобен для синтеза полимеров и сополимеров. Предварительное концентрирование МК позволяет достигать более высокого качества лактида.

Молекула МК содержит асимметрический атом углерода и потому существует в трех стереоизомерных формах и, соответственно, оптическая

изомерия наблюдается и у лактида.

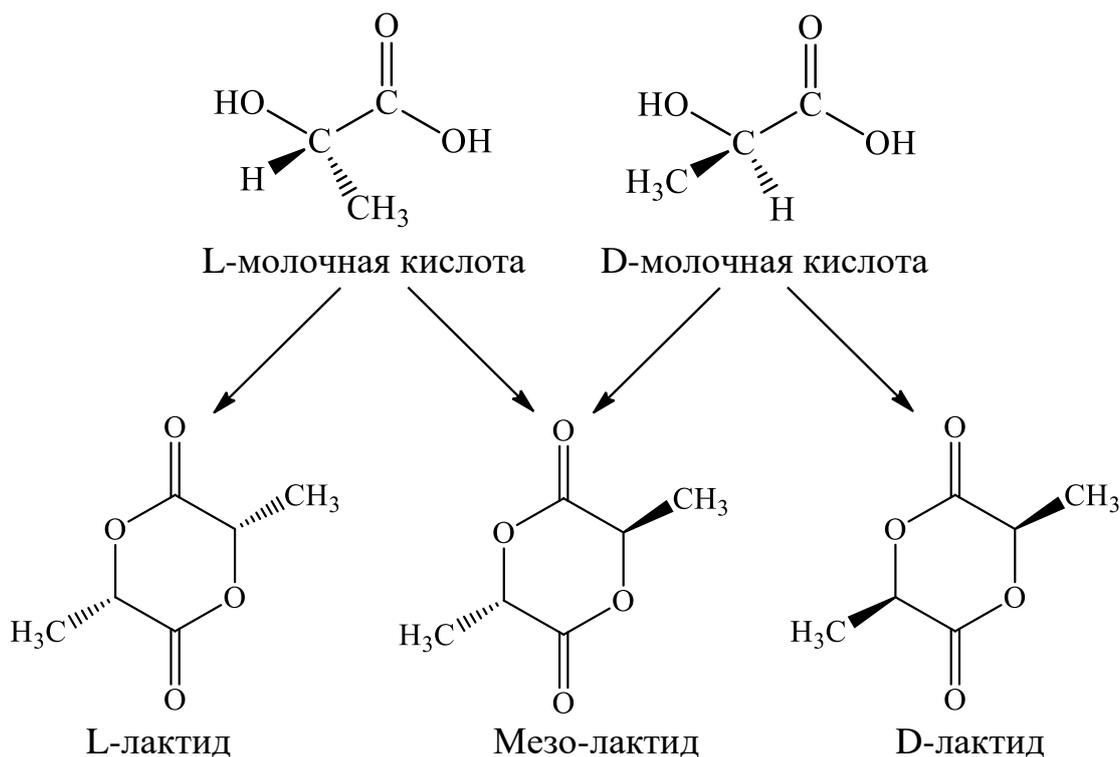


Рисунок 21 – Стереформы лактида

Концентрирование растворов молочной кислоты в данной работе осуществлялось с помощью азеотропной отгонки воды.

Использование азеотропообразователей при концентрировании молочной кислоты позволяет снизить температуру процесса, а также существенно сократить время процесса. На выход лактида тип азеотропообразователя оказывает незначительное влияние. Выход и чистота лактида определяется чистотой молочной кислоты.

Поэтому представляло интерес оценить эффективность применения различных азеотропообразователей на стадии концентрирования. При проведении процесса измерялись: объем воды, масса олигомера, температура плавления и выход лактида – сырца, а также выход и температура плавления лактида после одной перекристаллизации.

В таблице 12 представлены данные процесса получения лактида при использовании на стадии концентрирования одинарных азеотропных систем.

Таблица 12 -Сводная таблица результатов

Азеотроп	Время концентрирования, мин	Общее время процесса, мин	T _{пл} лактида-сырца, °С	Выход лактида-сырца, %	Выход лактида, %	T _{пл} лактида, °С
МК	120	310		17	7	80-83
МК+ССl ₄	105	265	83-86	20	15	96-99
МК+толуол	60	190	82-85	18	13	90-93
МК+ХБ	40	170		22	17	79-81
МК+ББ	40	170	78-81	19	16	79-82
МК+ДХБ	30	130	80-83	17	16	82-85
МК+бензол	40	240		20	13	79-82
МК+бензин	35	185		23	10	95-98
МК+керосин	25	165		27	10	80-82

При использовании одинарной системы азеотропов происходит понижение температуры процесса, а также сокращение времени процесса концентрирования (табл.11). Но могут возникнуть местные перегревы, если плотность растворителя меньше плотности раствора молочной кислоты. Следовательно, температура плавления лактида понижается, что свидетельствует о наличии примесей в продукте. Также можно отметить, что при использовании растворителей тетрахлорметана, толуола и бензина в результате реакции и проведения одной перекристаллизации получили наиболее чистый лактид молочной кислоты.

В таблице 13 представлены данные процесса получения лактида при использовании на стадии концентрирования бинарных азеотропных систем.

Таблица 13 - Сводная таблица результатов

Азеотроп	Время концентрирования, мин	Общее время процесса, мин	T _{пл} лактида-сырца, °С	Выход лактида-сырца, %	Выход лактида, %	T _{пл} лактида, °С
МК+ССl ₄ +ХБ	45	265		22	15	95-98
МК+ССl ₄ +толуол	35	115	80-83	19	15	79-82
МК+ССl ₄ +бензол	50	150	76-79	22	10	77-80
МК+ССl ₄ +бензин	35	125	101	19	10	80-83
МК+ССl ₄ +керосин	70	180	110	21	16	96-99
МК+ССl ₄ +ББ	55	155	115	18	13	99-102

Использование двойной системы азеотропов увеличивает эффективность процесса концентрирования благодаря хорошему массообмену и теплообмену,

позволяет получить лактид с более высокой температурой плавления, следовательно, и более высокой чистотой (табл. 13). При использовании систем, состоящих из CCl_4 и ХБ, керосина и ББ получен лактид молочной кислоты высокой чистоты.

Таблица 14– Сводная таблица всего процесса синтеза лактида

Азеотроп	Общее время процесса, мин	Выход лактида -сырца, %	Выход лактида, %	$T_{пл}$ лактида, °С
МК	310	17	7	80-83
МК+ CCl_4	265	20	15	96-99
МК+толуол	190	18	13	90-93
МК+ХБ	170	22	17	79-81
МК+ББ	170	19	16	79-82
МК+ДХБ	130	17	16	82-85
МК+бензол	240	20	13	79-82
МК+бензин	185	23	10	95-98
МК+керосин	165	27	9	80-82
МК+ CCl_4 +ХБ	265	22	15	95-98
МК+ CCl_4 +толуол	115	19	15	79-82
МК+ CCl_4 +бензол	150	23	10	77-80
МК+ CCl_4 +бензин	125	19	10	80-83
МК+ CCl_4 +керосин	180	21	16	96-99
МК+ CCl_4 +ББ	155	18	13	99-102

Таким образом, при концентрировании раствора молочной кислоты с использованием азеотропообразователей наблюдается значительное сокращение времени, а также понижение температуры процесса.

Наибольший выход лактида – сырца достигается при использовании систем растворителей: одинарных – керосин и бензин, бинарных - CCl_4 и керосин или ХБ. Применение двойной системы растворителей помогает получить лактид – сырец и лактид с более высокой температурой плавления, по сравнению с одинарной системой азеотропов. Чем выше температура плавления, тем большую степень чистоты он имеет.

Для идентификации веществ использовали метод ИК – спектроскопии, а также проведен ДТА анализ образца лактида.

ИК-спектры регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра СИМЕКС ФТ-801 в области $600\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с помощью приставки многократного полного внутреннего отражения с алмазным кристаллом (Multiplereflection Diamond ATR).

Наиболее важные и надежно интерпретируемые характеристические полосы поглощения располагаются в коротковолновой области частот $4000\text{--}1500\text{ см}^{-1}$. Для низкочастотного интервала $1000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ – «область отпечатков пальцев».

На рисунках 22 и 23 представлены ИК-спектры молочной кислоты и олигомера соответственно.

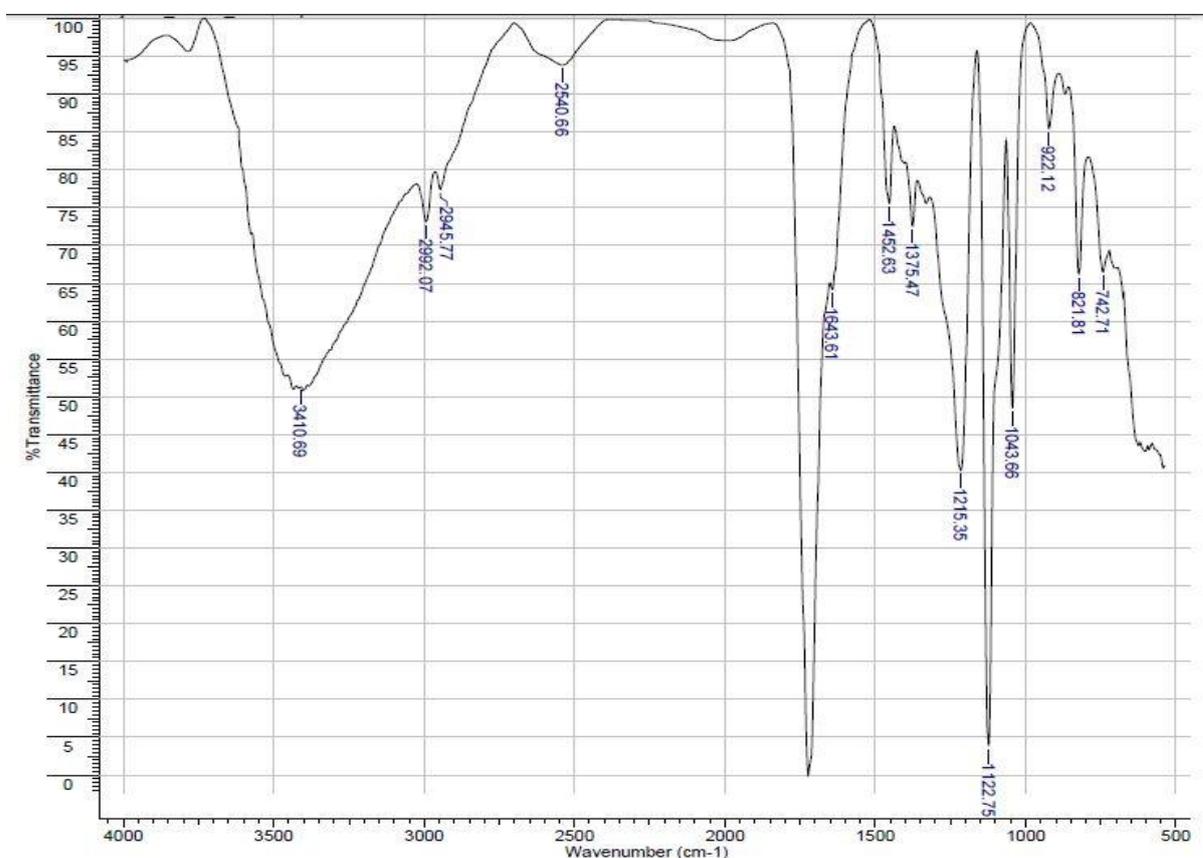


Рисунок 22 – ИК-спектр молочной кислоты

Широкая полоса поглощения в области $3410,69\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о наличии в веществе связи O–H. Полоса поглощения в области $2900\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о наличии в веществе связи C–H. Достаточно интенсивная полоса находится в области валентных колебаний $1700,7\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о

наличии связи C=O. Наличие полос в области 1400 – 1000 характеризуют связь C–O–.

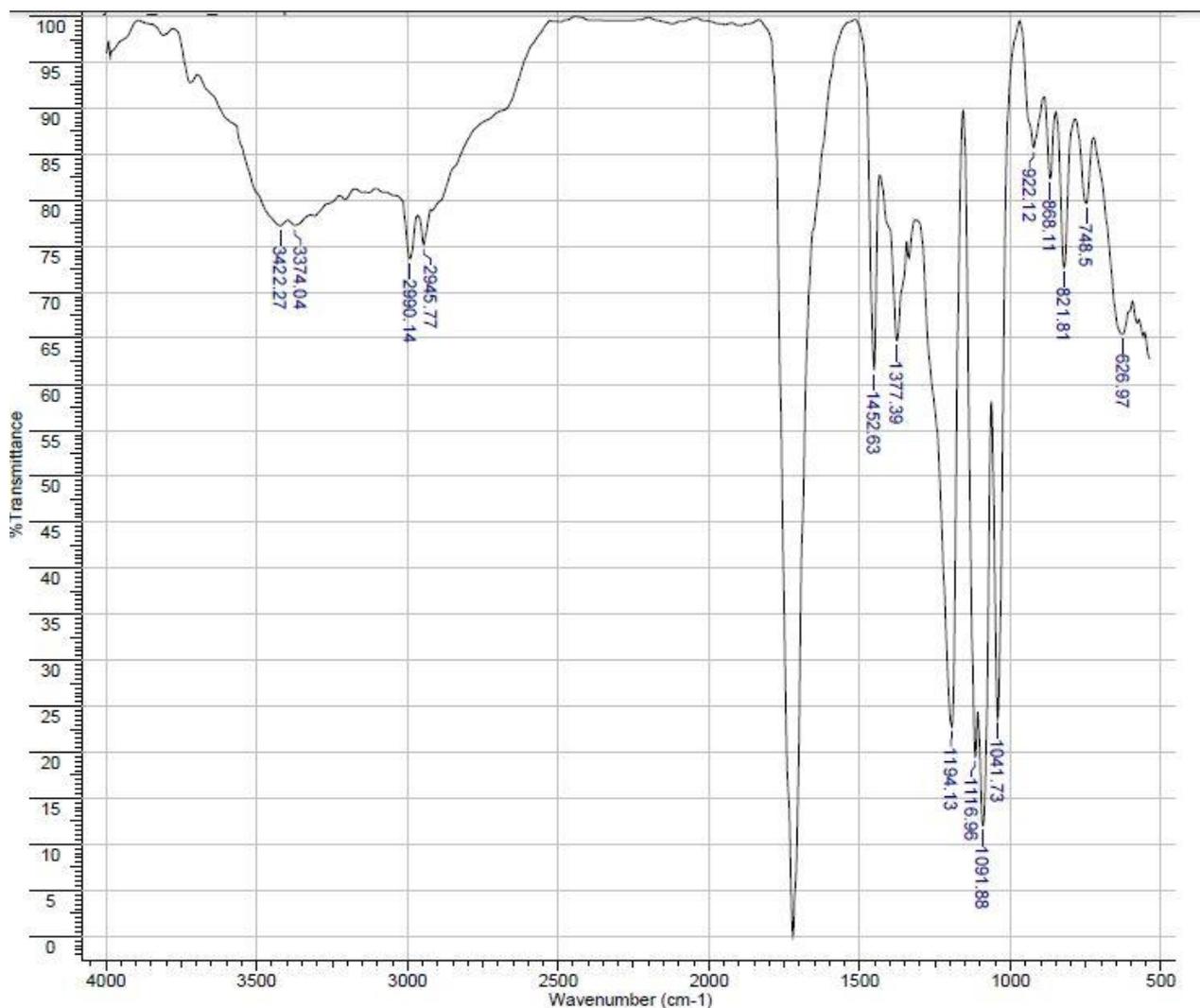


Рисунок 23 – ИК-спектр олигомера

Широкая полоса поглощения в области 3400-3300 cm^{-1} свидетельствует о наличии в веществе связи O–H. Полоса поглощения в области 3000-2900 cm^{-1} свидетельствует о наличии в веществе связи C–H. Достаточно интенсивная полоса находится в области валентных колебаний 1700,7 cm^{-1} свидетельствует о наличии связи C=O. Наличие полос в области 1400 – 1000 характеризуют связь C–O–.

С помощью дифференциального термического анализа определяли интервал температур размягчения, интервал температур плавления или температуры разложения, наличие остатков веществ олигомера, лактида.

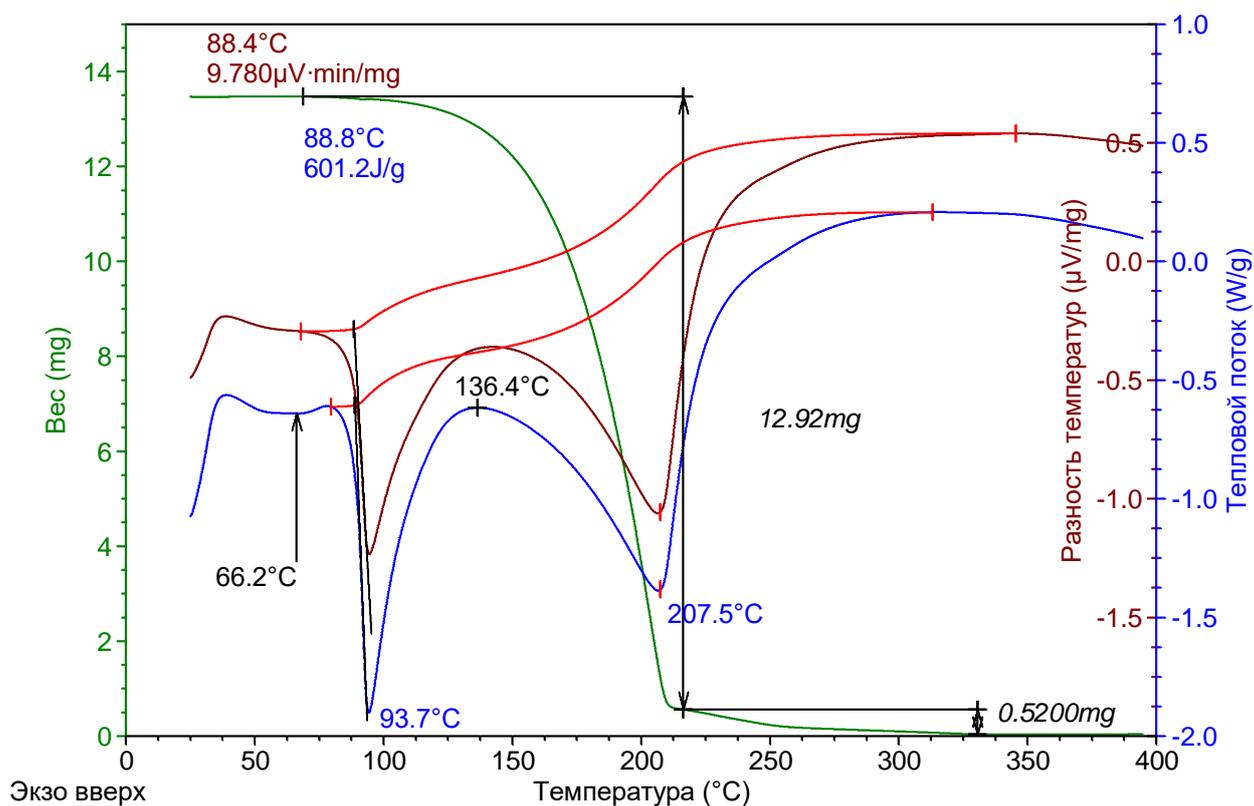


Рисунок 24 - ДТА лактида молочной кислоты

На рисунке 24 представлена кривая ДТА лактида молочной кислоты. На термограмме обнаруживаются два пика: в интервале температур 80 - 100 °С, соответствующий температуре размягчения, и 200 - 230 °С, соответствующий температуре разложения. По полученным данным видно, что температура плавления лактида равна 93,7 °С, а температура разложения – 207,5 °С.

Заключение

Сегодня можно с уверенностью утверждать, что биопластики эффективные и технологически зрелые материалы. Они способны улучшить баланс между экологическими выгодами и воздействием пластмасс на окружающую среду. Анализ жизненного цикла показывает, что биопластик может сократить выбросы CO₂ на 30–70 % по сравнению с обычной пластмассой (в зависимости от материала и области применения). Более того, увеличение использования биомассы в биопластике имеет явное преимущество: возобновляемость и доступность.

Несмотря на то, что в настоящее время доля биоразлагаемых полимеров достаточно мала, потенциал этого рынка огромен. Так в начале 2000-ых годов Research.Techart оценивал емкость рынка на 2010 год в 47 тыс. тонн. В 2012 году производство биопластиков было равно 1395 тыс. т (пластики на растительной основе, не поддающиеся биологическому разложению – 791 тыс. т). Прогноз специалистов на 2017 год – 6 185 тыс. т (пластики на растительной основе, не поддающиеся биологическому разложению – 5 185 тыс. т). По прогнозам к 2020 году доля биоразлагаемых полимеров даже может достигнуть четверти мирового производства пластмасс.

Направления применения биополимеров расширяются от бытовых и сельскохозяйственных до общепромышленных и машиностроительных. Можно утверждать, что в ближайшие годы, помимо пищевой промышленности, потреблять биопластики начнут отрасли IT технологий, автомобилестроения, производства игрушек и т.д.

Сбыту биоразлагаемых полимеров способствует растущая обеспокоенность потребителей вопросами защиты окружающей среды и поощрение использования естественных ресурсов со стороны правительства. В частности, большие возможности для инноваций и роста рынка создает растущая популярность экологически чистой упаковки.

Росту потребления будут способствовать упрощение технологий производства биопластиков и их удешевление, снижение срока биодegradации.

Цель новейших разработок в области создания биоразлагаемых полимеров заключается в установлении общих закономерностей в подборе компонентов и технологических параметров при изготовлении материалов, сочетающих высокий уровень эксплуатационных характеристик (прочность, низкую газопроницаемость, экологическую безопасность, хорошую формуемость и др.) со способностью к биоразложению, и научиться регулировать процессы их деструкции для обеспечения быстрой и безопасной деградации упаковки по окончании срока ее службы.

В заключение следует отметить, что интенсификация исследований в области создания биоразлагаемых полимеров важна не только для дальнейшего успешного развития рынка, но и одно из перспективных направлений решения глобальной экологической проблемы, связанной с загрязнением окружающей среды отходами полимерных материалов.

Основные выводы по работе:

1. Установлено, что концентрирование растворов молочной кислоты с использованием АОВ позволяет снизить температуру процесса, а также существенно сократить время процесса получения олигомера МК.

2. Применение двойной системы растворителей помогает получить лактид – сырец и лактид с более высокой степенью чистоты (высокая температура плавления), по сравнению с одинарными системами.

Список публикаций

1. Т.Н. Иженбина, В.Н. Глотова, В.И. Бакулева, М.К. Заманова Очистка лактида-сырца методом перекристаллизации // XVI Всероссийская научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск: Изд-во ТПУ, 25-29 мая 2015 – С.278 – 280
2. М.А. Пак, В.Н. Глотова, В.И. Бакулева Регенерация растворителей и выделение лактида // XVII Всероссийская научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск: Изд-во ТПУ, 17-20 мая 2015.

Список используемых источников

1. Позитивные новости экологии, технологии, энергетики и природы. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.facepla.net>.
2. Энциклопедия знаний. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.pandia.ru>.
3. Коржан А., Биоразлагаемые полимеры и пластики. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.plastice.org>
4. Тасекеев М.С. Производство биополимеров как один из путей решения проблем экологии и АПК/ Тасекеев М.С., Еремеева. – Аналит. Обзор. – Алматы: НЦ НТИ, 2009. –200 с.
5. Новые химические технологии. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.newchemistry.ru/>
6. Биоразлагаемые полимеры / Сырье и упаковка. №6 Июль-август 2012
7. Дулина Л. Биополимеры: тенденции, мнения перспективы / Полимеры-деньги.
8. Балов А., Ашпина О. Мировой рынок полимеров. The Chemical Journal. Март 2012, с.48-53.
9. Официальный сайт Европейской ассоциации биопластиков. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://en.european-bioplastics.org/>
10. Шишацкий О.Н., Хлебопрос Р.Г., Волова Т.Г. Анализ рынка биопластиков и перспективы его развития. Красноярск: ИБФ, 2008.
11. Bioplastics packaging – Combining performance with sustainability. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://en.european-bioplastics.org/>
12. Пармухина Е.Л. Российский рынок биоразлагаемой упаковки /Экологический вестник России с.32-34 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.techart.ru/>
13. ГОСТ 24888-81. Пластмассы, полимеры и синтетические смолы. Химические названия, термины и определения. –М.: Из-во стандартов, 1981.

- 14.Сутягин В.М., Бондалетова Л.И. Химия и физика полимеров. Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 208 с.
- 15.Полимеры /Волгахимпласт. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.volgahimplast.ru/>
- 16.Основные понятия /Волгахимпласт. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.volgahimplast.ru/>
- 17.Власова Г., Макаревич А. Биоразлагаемые пластики в индустрии упаковки. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://module-2010.ru/>
- 18.Способы получения синтетических полимеров /Волгахимпласт. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.volgahimplast.ru/>
- 19.Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе: Учебное пособие – М.–Л: Химия, 1964. – 784 с.
- 20.Борисов Е. «В центре внимания – биоразлагаемые полимеры». The Chemical Journal. Май 2005, с.68-71
- 21.Волков А.А. Клеточная трансплантология и тканевая инженерия. 2005, №2. – 43 с.
- 22.Способы получения биоразлагаемых материалов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://plast-tech.ru>
- 23.Mohammadi-Rovshandeh J., Sarbolouki N. Synthesis and In Vitro Hydrolytic Degradation of Polyglycolideand Its L-Lactide Copolymer.Iranian Polymer Journal. - 2001, Vol. 10 N 1.-p. 53-58.
- 24.Волова Т.Г. Введение в биотехнологию. Учебное пособие. – Красноярск: ИПК СФУ, 2008.
- 25.V.R.E. Drumright, P.R. Gruber, E. David, D.E. Henton. // Polylactic acid technology Adv. Mater., 23 – 2000. – pp. 1841–1846.
- 26.Химик [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.ximuk.ru/>
- 27.Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементарноорганических соединений: в 5 ч. – СПб: Мир и семья: Профессионал, 2002.

28. Bonsignore PV. Production of high molecular weight poly(lactic acid). US Patent No. 5470944; 1995.
29. Получение и описание физико-химических свойств синтетических биodeградируемых полимеров. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://xreferat.ru/>
30. Singh V., Tiwari M. Structure-Processing-Property Relationship of Poly(Glycolic Acid) for Drug Delivery Systems 1: Synthesis and Catalysis. Intern. J. of Polymer Science. - Volume 2010, Article ID 652719.
31. Målberg Sofia, Basalp Dildare, Finne-Wistrand Anna, Albertsson Ann-Christine. Bio-safe synthesis of linear and branched PLLA. // J. Polym. Sci. A. – 2010. – Т. 48; № 5. – с. 1214-1219.
32. Химическая энциклопедия. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.chemport.ru/>
33. Fukushima Kazuki, Sogo Kazuaki, Miura Shigenobu, Kimura Yoshiharu. Production of D-lactic acid by bacterial fermentation of rice starch. // Macromol. Biosci. – 2004. – Т. 4; № 11. – pp. 1021-1027.
34. Огородников С.К., Лестева Т.М. и др. Азеотропные смеси. Справочник. од ред. проф. В. Б. Когана. Изд-во «Химия», Л., 1971, 848 с.
35. C. Wang, H. Li, X. Zhao. Ring opening polymerization of l-lactide initiated by creatinine // Biomaterials, 25 (2004), pp. 5797–5801.
36. Хорсли Л., Таблицы азеотропных смесей – М.: Изд-во иностранной литературы, 1951. – 299 с.
37. Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ 9-е изд., исправл. и дополн. – М.: Госхимиздат, 1969. – 720 с.
38. Одабашян Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза Учебное пособие для вузов/Под ред. Н. Н. Лебедева — М Химия, 1982, 240 с, ил.
39. Григорьева Л. Малый практикум по химии и физике полимеров Учебное пособие/ Кохтла-Ярве Изд.: Таллинский Технический Университет Вирумааский колледж, 2007, 30 с.

40. Краснокутская Е.А. Спектральные методы исследования в органической химии. Часть I. Электронная и инфракрасная спектроскопия: учебное пособие / Е.А.Краснокутская, В.Д. Филимонов; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 56 с.
41. Шаповалова Е.Н., Пирогов А.В. Хроматографические методы анализа. Методическое пособие. – Москва, 2007. – 109 с.
42. Nieuwenhuis J. Synthesis of polylactides, polyglycolides and their copolymers // Clin. Mater. 1992. V. 10. P. 59-67.
43. Гаврикова Н.А. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно-методическое пособие / Н.А. Гаврикова, Л.Р. Тухватулина, И.Г. Видяев, Г.Н. Серикова, Н.В. Шаповалова; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 73 с.
44. Конституция Российской Федерации [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.consultant.ru/>
45. Генеральное соглашение между общероссийскими объединениями профсоюзов, общероссийскими объединениями работодателей и Правительством Российской Федерации на 2014 - 2016 годы. Дата публикации на сайте «Консультант»: 26.12.2013/
46. Назаренко О.Б. Безопасность жизнедеятельности: Учебное пособие. – Томск: Изд. ТПУ, 2001. - 87 с.
47. Гигиенические нормативы «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны ГН 2.2.5.1313-03», утвержденные Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 27 апреля 2003 г.
48. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.complexdoc.ru/>
49. СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату

- производственных помещений искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий [Электронный ресурс]. - Режим доступа:<http://www.tehbez.ru/>
- 50.ГОСТ 12.1.003–83. Шум. Общие требования безопасности. [Текст]. -введ. 01.07.1984. - М.: Стандартиформ, 2008. – 13 с.
- 51.Технический регламент Таможенного союза «О безопасности средств индивидуальной защиты» (ТР ТС 019/2011), принятый решением Комиссии Таможенного союза от 09.12.2011 № 878 «О принятии технического регламента Таможенного союза «О безопасности средств индивидуальной защиты», вступает в силу с 1 июня 2012 г.
- 52.ГОСТ Р 22.0.01-94. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Основные положения [Текст]. - введ. 01.01.1995. - М.: Издательство стандартов, 1994. – 11 с.
- 53.Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 28.12.2013).
- 54.Свод правил СП 60.13330.2012 "СНиП 41-01-2003. Отопление, вентиляция и кондиционирование воздуха" (утв. приказом Министерства регионального развития РФ от 30 июня 2012 г. N 279).
- 55.Федеральный закон от 28.12.2013 N 426-ФЗ (ред. от 13.07.2015) "О специальной оценке условий труда"
- 56.Fomin V.A., Guzeyev V.V. Biorazlagayemye polimery, sostoyaniye i perspektivy ispolzovaniya. In Plasticheskiye massy. 2001; 2.
- 57.Новые технологии переработки пластмасс. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.polymery.ru/>
- 58.Все о полимерах. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://polimer.ucoz.net/>
- 59.Ашпина О. Мировой рынок биополимеров. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://tcj.ru>
- 60.Spinu M. 1-d polylactide copolymers with controlled morphology. US Patent No.5270400; 1993.

- 61.Новиков В.Т., Фитерер Е.П., Глотова В.Н., Яркова А.В., Иженбина Т.Н., Гордеева О.С. Химия и химическая технология: достижения и перспективы: Материалы Всероссийской конференции. Кемерово, 21-23 ноября 2012 г./ ФБГОУ ВПО “Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева”, 2012, с. 170-172
- 62.Ibay AC, Tenney LP. Polymers from hydroxy acids and polycarboxylic acids. US Patent No. 5206341;
- 63.K. Madhavan, Nimisha Rajendran, Rojan Pappu John. // Bioresource Technology. Volume 101, Issue 22, N.- 2010, pp. 8493–8501.
64. M. Ajioka, K. Enomoto, K. Suzuke, A. Yamaguchi. Basic properties of polylactic acid produced by the direct polycondensation polymerization of lactic acid // Bull Chem Soc Jpn, 68. – 1995 – pp. 2125–2131
- 65.A. Takasu, Y. Narukawa, T. Hirabayashi. Direct dehydration polycondensation of lactic acid catalyzed by water-stable Lewis acids // J Polym Sci Part A Polym Chem, 44 – 2006. –,pp. 5247–5253
- 66.S.I. Moon, C.W. Lee, I. Taniguchi, M. Miyamoto, Y. Kimura. Melt/solid polycondensation of l-lactic acid: an alternative route to poly(l-lactic acid) with high molecular weight Polymer, 42 (2001), pp. 5059–5062
- 67.S.I. Moon, I. Taniguchi, M. Miyamoto, Y. Kimura, C.W. Lee. Synthesis and properties of high molecular weight poly(l-lactic acid) by melt/solid polycondensation under different reaction conditions // High Perform Polym, 13 (2001), pp. 189–196
- 68.B. Fortunato, F. Pilati, P. ManaresiSolid state polycondensation of poly(butylene terephthalate). Polymer, 22 (1981), pp. 655–657

Приложение А

(обязательное)

Английская часть

Раздел 1

Synthesis of lactide from hydrous solution of lactic acid

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4А	Бакулева Валерия Игоревна		

Консультант кафедры ИЯПР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
старший преподаватель	Рыманова Ирина Евгеньевна			

Synthesis of lactide from hydrous solution of lactic acid

During the last decade, an increasing attention has been paid to biodegradable polymers because of their sustainability. Polylactide (PLA) is a well-known green polymer produced from renewable resources such as starch and is compostable, that is of great interest in the polymer industry. These advantages make PLA an attractive alternative to classical commodity polymers, but several polylactide properties need to be improved in order to enlarge its range of applications, especially in packaging, since PLA is too much brittle and permeable to gases. PLA is an aliphatic, hydrolyzable polyester. It is one of the most important bioresorbable and biodegradable polymeric material in a group of bioplastics. These polymers are transparent and their degradation can be controlled by adjusting the composition, and the molecular weight. Their properties are similar to those of petroleum-derived plastics. Some of the most important benefits of PLA include rapid degradation in the environment and the by-products have very low toxicity, eventually being converted to carbon dioxide and water. Biopolymers that may be employed in packaging continue to receive more attention than those designated for any other application. PLA represents good properties for its using in textile industries, food packaging, automotive and clinical applications due to its good mechanical properties and treatment [56].

On to heat and water treatment, the polymer breaks down to low molecular weight oligomers. Further degradation can occur by the action of microorganisms in the body and in the environment to produce lactic acid in the former and carbon dioxide and water in the latter [56].

The introduction of a few percent of nanofillers, such as layered aluminosilicate clays, is known to enhance various polymer properties such as the stiffness, toughness balance, the fire resistance or the impermeability to gases. However, the highest property improvement can only be realized when the nanoparticles are fully and uniformly delaminated (exfoliated) in the polymer matrix. This is the main challenge for most polymers, as the direct melt blending of the clay usually leads to intercalated nanocomposites [3, 57].

Poly lactide and its copolymers are produced by ring-opening polymerization of cyclic monomers. The monomers are synthesized by thermal decomposition of oligomers. A large variety of processes can be used to polymerize these monomers. The use as raw materials in the medical industry requires a high purity of all compounds [58].

The synthetic protocol of this material is mostly by the ring-opening polymerization of lactides. This approach has been clearly advantageous in terms of a higher polymerization rate, a higher molecular weight, and a better conversion. A number of different kinds of metals have been used for this purpose: that include not only the relatively non-hazardous lithium and, magnesium and zinc and, aluminum and iron and, but also the highly toxic tin and, lead and bismuth, and lanthanides and. Although many commercial PLAs with high molecular weight are currently produced by toxic transition metal catalysts, it is highly desirable for these catalyst residues to be completely absent in the final product for biomedical and food packaging applications. Since it is practically unviable to remove catalyst residues completely from the polymer, the use of environmentally friendly catalyst species must be a good approach [58, 59].

Lactic acid and lactide monomer

Lactic acid (2-hydroxypropionic acid), is the most widely occurring hydroxycarboxylic acid, and is used widely in food, pharmaceutical, textile, leather, and chemical industries. Lactic acid is produced in two ways, either via chemical synthesis or fermentation. Chemical synthesis of lactic acid is achieved by the hydrolysis of lactonitrile by strong acids, and this produces a racemic mixture of both the the L- and D lactic acid. There are other methods by which to synthesize lactic acid, however, much focus is dedicated to synthesis via fermentation for several reasons. It is much more environmentally friendly due both to the lack of harsh chemicals and solvents as wells as the use of renewable sources for its synthesis. In addition to fermentation being highly selective in producing either the pure L(+)- or D(-)- lactic acid, it is much cheaper to synthesize this way because the substrates are cheap, production temperature is low, and energy consumption is low [30].

Fermentation

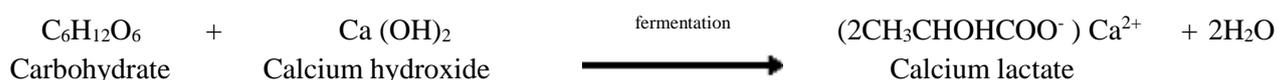
Lactic acid is mainly prepared in large quantities (around 200 kT per year) by the bacterial fermentation of carbohydrates. These fermentation processes can be classified according to the type of bacteria used:

1. the heterofermentative method, which produces less than 1.8 mol of lactic acid per mole of hexose, with other metabolites in significant quantities, such as acetic acid, ethanol, glycerol, mannitol and carbon dioxide;
2. the homofermentative method, which leads to greater yields of lactic acid and lower levels of by-products, and is mainly used in industrial processes.

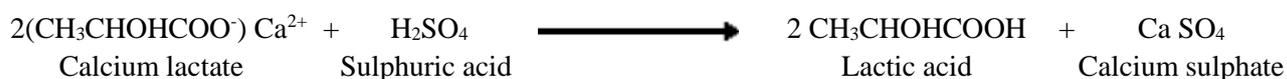
The conversion yield from glucose to lactic acid is more than 90 per cent. The majority of the fermentation processes use species of Lactobacilli which give high yields of lactic acid [33].

Many carbon sources are used for the microbial production of lactic acid. Sugars themselves can be used such as glucose, sucrose, lactose, etc., or sugar containing sources can be used such as molasses, whey, sugar cane, starchy materials from potato, wheat, etc. Many of these carbon sources are agricultural byproducts that have little use currently, so they are very cheap sources [31, 33].

1. Fermentation and neutralization



2. Hydrolysis by H₂SO₄



3. Esterification



4. Hydrolysis by H₂O



Chemical synthesis of lactic acid

The commercial process for chemical synthesis is based on lactonitrile. Hydrogen cyanide is added to acetaldehyde in the presence of a base to produce lactonitrile. This reaction occurs in liquid phase at high atmospheric pressures. The crude lactonitrile is recovered and purified by distillation. It is then hydrolyzed to lactic acid, either by concentrated HCl or by H₂SO₄ to produce the corresponding ammonium salt and lactic acid. Lactic acid is then esterified with methanol to produce methyl lactate, which is removed and purified by distillation and hydrolyzed by water under acid catalyst to produce lactic acid and the methanol, which is recycled. This process is represented by the following reactions [30].

1. Addition of Hydrogen Cyanide



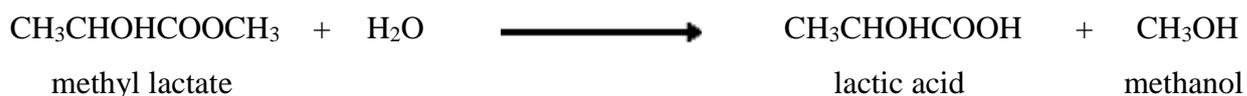
2. Hydrolysis by H₂SO₄



3. Esterification



4. Hydrolysis by H₂O



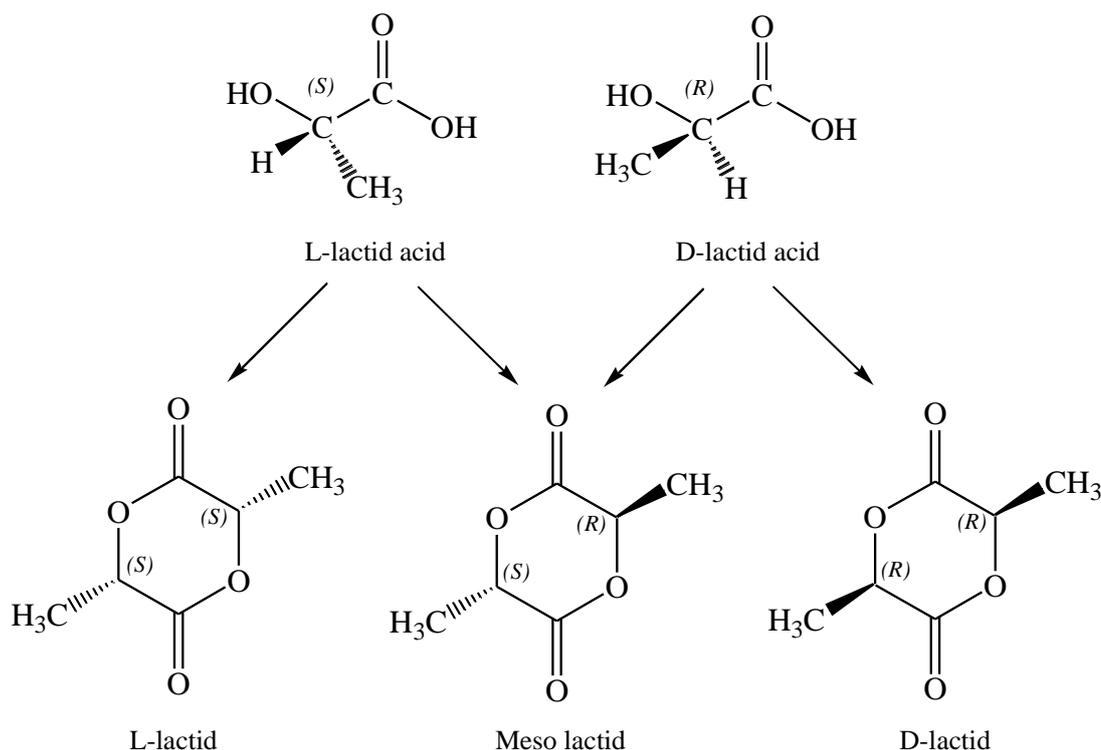
The chemical synthesis method produces a racemic mixture of lactic acid. Two companies Musashino, Japan and Sterling Chemicals Inc., USA are using this technology. Other possible routes are base catalyzed degradation of sugars, oxidation of propylene glycol, reaction of acetaldehyde, carbon monoxide and water at elevated temperature and pressures, hydrolysis of chloropropionic acid, carbohydrate fermentation, nitric acid oxidation of propylene.

Architecture, characteristics and properties of PLA

Due to the chiral nature of lactic acid, polylactides exist in distinct forms, which are poly(L-lactide), poly(D-lactide), and poly(DL-lactide) as shown in Figure 1.

Polymerization of L-lactide (m.p.96 °C) gives poly(L-lactide) and polymerization of D-lactide (m.p.96°C) gives poly(D-lactide). Poly(L-lactide) and poly(D-lactide) have identical properties except for stereochemistry. However, racemic (50% D- and 50% L-Lactide) mixture gives poly (DL-lactide), which is an amorphous polymer. In addition, PLA can be produced with varying fractions of L & D lactide.

Crystallinity, degree of chain orientation are important molecular characteristics of PLA polymers, as well as other polymers. The physical properties of PLA polymers depend on all these molecular characteristics.



Enantiomeric purity of the lactic acid stereocopolymers is an important feature that influences the physical properties of polylactide. The high D- or L-lactide copolymers and homopolymers poly(D-lactide) or poly(L-lactide) have regular structures and form a crystalline phase. PLA of high molecular weight is either amorphous or semicrystalline at room temperature depending on the amounts of L,D and meso-lactide in the polymer and on thermal history. Totally amorphous and semicrystalline PLA can be produced. PLA resins having more than 93% of L- lactic acid are semicrystalline while PLA with 50–93% L-lactic acid is strictly amorphous. The imperfections in the crystalline structure are produced by the presence of both meso- and D-lactide which reduce the percent crystallinity [28, 60].

For amorphous PLA, glass transition temperature (T_g) is an important parameter as dramatic changes in polymer chain mobility occur at or above T_g . For the prediction of PLA behavior in semicrystalline PLA, both the T_g and melting temperature (T_m) are important physical parameters. The proportion of different lactides influences glass transition temperature. The commercial applications of amorphous polylactide are based on the temperature at which the PLA will be used. Properties of amorphous PLA depend on how far below T_g the article is used or stored [28, 60]

For semicrystalline polylactide, the melting temperature depends on the stereochemistry and the processing conditions of the polymer. Figure 2 shows temperature ranges corresponding to properties of semicrystalline PLA having high molecular weight. The crystalline melting temperature (T_m) of PLA is affected by the presence of mesolactide in the structure and results in depression of the melting temperature. PLA made of 100% L-lactide has a melting temperature of 175°C . The maximum obtainable melting point of stereochemically pure polylactide (either L- or D-) is around 180°C . Addition of D-lactide to the polymer structure causes reduction in the melting temperature between 130°C to 160°C [28, 61].

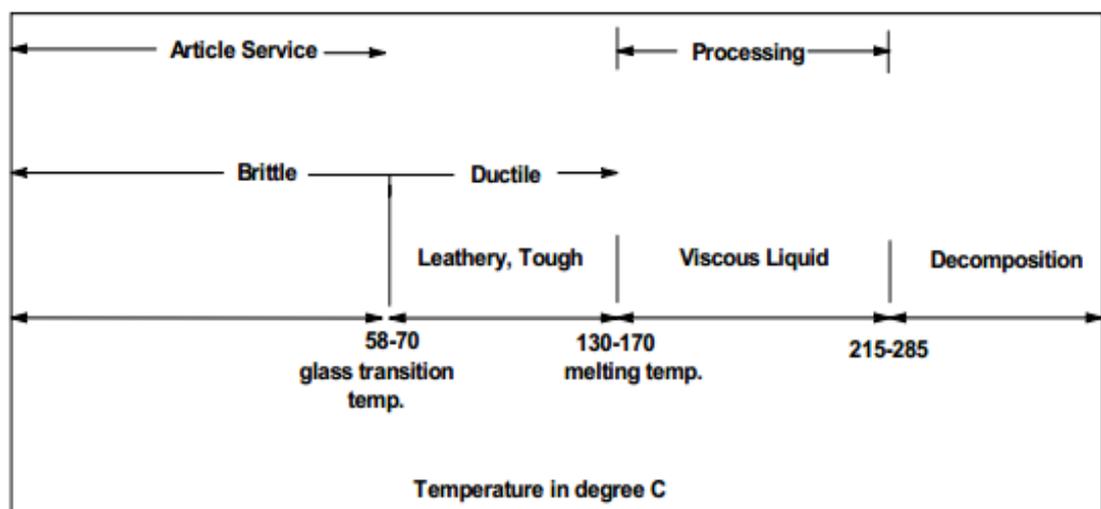


Figure 2 – Metastable states of high molecular weight semicrystalline Polylactide, adapted from Witzke [28]

Polymerization

The existence of both a hydroxyl and a carboxyl group in lactic acid enables it to be converted directly into polyester via a polycondensation reaction. However, the conventional condensation polymerization of lactic acid does not increase the molecular weight sufficiently unless organic solvents are used for azeotropic distillation of condensation water and the polymerization time is very long. Addition of acidic catalysts, such as boric or sulfuric acid accelerates the esterification and transesterification processes, but also catalyzes side reactions at temperatures above 120°C. Therefore, polycondensation of aqueous DL-lactic acid never gave M_n 's above 3000, as against M_n 's up to 6500 reported for pure L-lactide.

The most common way to obtain high-molecular-weight poly lactic acid is through ring-opening polymerization of lactide. The intermediate lactide, a cyclic lactic acid dimer, is formed in the first step when the condensation product water is removed by evaporation during oligomerization. L -lactic acid, D-lactic acid or mixtures thereof can be polymerized to corresponding low-molecular-weight poly (lactic acid) oligomer, which is in then catalytically depolymerized through an internal transesterification, i.e., by 'back-biting' reaction to lactide.

Ring-opening polymerization was carried out most commonly by a stannous octoate catalyst, but for laboratory demonstrations tin (II) chloride is often employed. Stannous alkoxide, a reaction product between stannous octoate and alcohol, was proposed as the substance initiating the polymerization through coordinative insertion of lactide. Alcohol could affect the polymerization through reactions leading to initiator formation, chain transfer, and transesterification. Carboxylic acids affect the polymerization through a deactivation reaction. Experiments have shown that alcohol increases PLA production rate while carboxylic acid decreases it. The higher the alcohol concentration, the lower is the polymer molecular weight. However, the final molecular weight of PLA is not sensitive to the carboxylic acid concentration. Recently, Gupta and Kumar (2007) made an effort to present an updated review on the various aspects of PLA synthesis. In this review, a collection of more than 100 catalysts for the synthesis of PLA are mentioned.

As mentioned before, polymerization of a racemic mixture of L- and D-lactides usually leads to the synthesis of poly-DL-lactide (PDLA) which is not crystalline but amorphous. Use of stereospecific catalysts can lead to heterotactic PLA which has been found to show crystallinity. The degree of crystallinity, and hence many important properties, is controlled by the ratio of D to L enantiomers used. The ring-opening polymerization of L-lactide using different organic monocarboxylic iron complexes has also been reported. It was observed that the acetate anion as well as the iron partly, are chemically attached to the polymer chain, and the proposed polymerization mechanism is an anionic type of coordination insertion [62].

Table 3 shows some of the catalysts commonly used for PLA synthesis.

Table 3 – Different catalysts used for the production of PLA

Polymer	Catalyst	Solvent	Molecular weight
D,L PLA/L-PLA	Aluminium	Toluene	M_n , 90,000
	Isopropoxide		
D-L PLA	Stannous octoate	Alcohols	$M_w < 3,50,000$
L-PLA	Stannous octoate	Alcohols, carboxylic acid	M_n , 250,000
L-PLA	Stannous octoate and compounds of titanium and zirconium	Toluene	$M_n = 40,000$ – 100,000
D-PLA	Stannous trifluoromethane sulfonate, scandium(III) trifluoromethane sulfonate	Ethanol	–
L-PLA			
D-L PLA			
L-PLA	Mg, Al, Zn, Titanium alkoxides	Methylene chloride	–
L-PLA	Yttrium tris(2,6-di-tert butyl phenolate) (in toluene)	2-propanol, butanol, ethanol	$M_n < 25,000$
D-LPLA	Zn lactate	No solvent	$M_n = 212,000$
D-L PLA	Butylmagnesium, Grignard reagent	Ethers	$M_n < 300,000$
L-PLA			
L-PLA	Potassium naphthalenide	THF, toluene	$M_n < 16,000$
L-PLA	Complexes of iron with acetic, butyric, siobutyric.	No solvent	$M_w = 150,000$

Cargill Dow LLC has developed a patented, low-cost continuous process for the production of lactic acid based polymers (Gruber et al., 1992, Gruber et al., 1993 and Gruber et al., 1994). The process combines the substantial environmental and

economic benefits of synthesizing both lactide and PLA in the melt rather than in solution and, for the first time, provides a commercially viable biodegradable commodity polymer made from renewable resources. The process starts with a continuous condensation reaction of aqueous lactic acid to produce low molecular weight PLA pre-polymer. Next, the pre-polymer is converted into a mixture of lactide stereoisomers using tin catalysis to enhance the rate and selectivity of the intramolecular cyclization reaction. The molten lactide mixture is then purified by vacuum distillation. Finally, PLA high molecular-weight polymer is produced using a tin-catalyzed, ring-opening lactide polymerization in the melt, completely eliminating the use of costly and environmentally unfriendly solvents. This process is currently in operation at an eight. 106 lb per year market development facility in Minnesota.

Jacobsen et al. (2000) developed, based on a new catalytic system, a reactive extrusion polymerization process, which can be used to produce PLA continuously in larger quantities and at lower costs than before. This extrusion polymerization process has been developed and tested with laboratory scale machines and the possibilities to extend this polymerization process to lactide based block copolymers have been investigated [5].

Methods of synthesis

The polymerisation of PLA requires the monomer of high purity, since the impurities interferes with the course of reaction and reduces the quality of polymer. Functionalities like hydroxyl and carboxylic, water, etc. can be considered as impurities. Hydroxyl impurities effect through the reactions of initiator formation, chain transfer, and transesterfication resulting in an increase in the rate of polymerisation and lowering of molecular weight along with the broadening molecular weight distribution of the final polymer. Whereas, the carboxylic impurities affect through a deactivation reaction by making complex with the catalyst and reduce the rate of polymerisation. However, it does not show any considerable effect on the molecular weight of the final polymer There are several methods which can be employed for the polymerization of polylactic acid. The main methods include the

condensation of lactic acid, solid state polymerization, and various forms of ring opening polymerization. (Fig. 3) [25] .

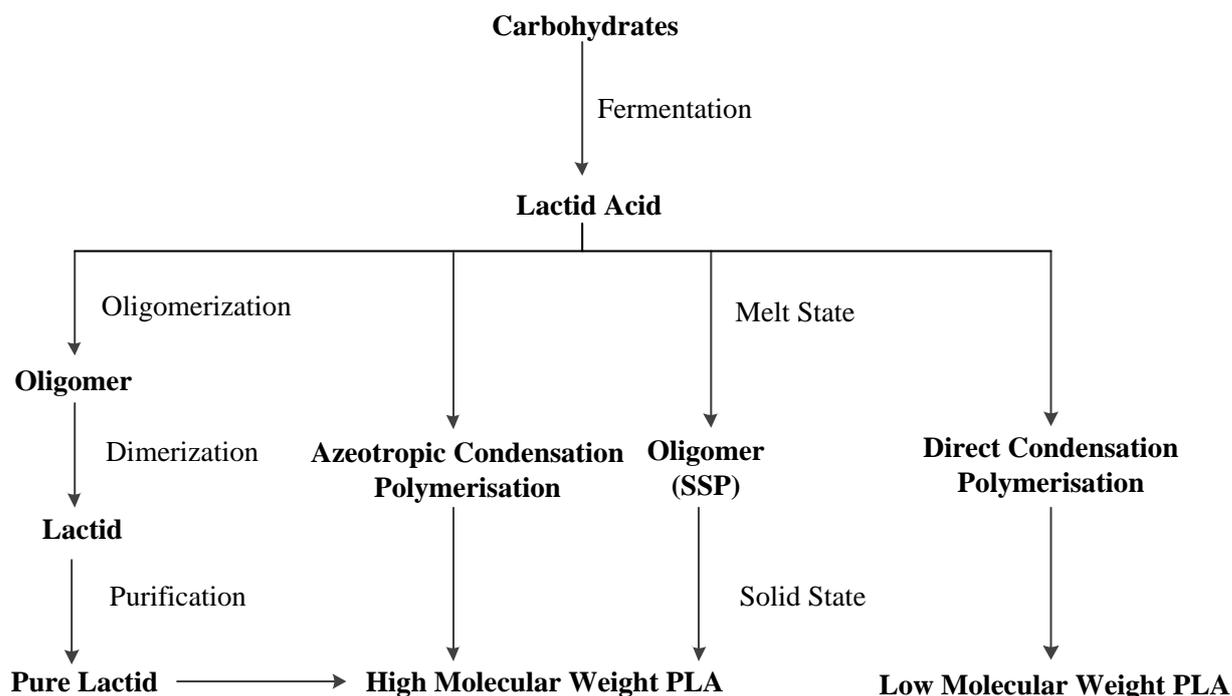


Figure 3 – Various routes of synthesis of PLA.

Direct polycondensation polymerisation

Lactic acid is polymerised in the presence of a catalyst at reduced pressure. The polymer obtained has a low molecular weight, because it is hard to remove water completely from the highly viscous reaction mixture; therefore a polymer of a molecular weight of a few ten thousands is obtained. The polymer of low molecular weight is the main disadvantage of direct polycondensation polymerisation and it restricts its use. Moreover, the stereoregularity cannot be controlled during the course of polymerisation. The polymer thus possesses inferior mechanical properties. So, this method is employed only if the polymer of low molecular weight is required. However, a polymer of high molecular weight can be obtained by the use of chain coupling agents. The coupling agent joins the polymer chain of low molecular weight to the chain of high molecular weight. Since, the self-condensation of lactic acid results in a low-molecular-weight polymer with an equimolar concentration of hydroxyl and carboxyl end-groups. Chain-coupling agents preferentially react with either the hydroxyl or carboxyl end groups of the polymer. With the use of a bi/multi-functional

co-monomer, PLA can be modified to all hydroxyl or carboxyl end group. Hydroxyl terminated PLA can be synthesised by the polymerisation of lactic acid in the presence of a small amount of bi/multi-functional hydroxyl compounds such as 2-butene 1,4-diol, glycerol, or 1,4-butanediol, which leads to a preferential hydroxyl end-groups. This same concept can be used to synthesise carboxyl terminated PLA by using bi/multifunctional carboxylic acids such as maleic, succinic, adipic, or itaconic acid, leading to all carboxyl-end functional polymer. PLA can also be post-reacted with acid anhydrides such as maleic or succinic acids to convert the hydroxyl group to a carboxylic end-group. The reaction of bi/multi-functional PLA with a suitable coupling agent like di/polyacids or isocyanates to form copolyester or poly(lactic acid-co-urethane), respectively, results in an increase in the length of the polymer chain [28, 60].

Azeotropic condensation polymerisation

High molecular weight PLA can also be synthesised azeotropically. In this approach, the problem of the removal of water is overcome by manipulating the equilibrium between a monomer and a polymer in an organic solvent and thus lactic acid is polycondensed directly into a polymer of a high molar mass. Synthesised PLA of high molecular weight by a one-step azeotropic condensation polymerisation of lactic acid by using an appropriate azeotropic solvent. It is a solution polymerisation technique, using a high activity catalyst and a low boiling organic solvent. Water as a by-product is removed azeotropically, whereas solvent is dried and recycled back in the reaction. This polymerisation technique allows a reaction temperature to be chosen below the melting point of polymer, and thus efficiently prevents depolymerisation and racemisation during polymerisation. It has been reported that a highly pure PLA with a molecular weight of upto 300,000 can be produced by this method. Other research groups have also synthesised PLA by Direct dehydration polycondensation [63, 64].

Solid state polymerisation (SSP)

This process involves heating a semi-crystalline, solid prepolymer (of relatively low molecular weight) in powder, pellet, chip or fibre form up to a temperature below the melting temperature with the simultaneous removal of by-products from the surface

of the material either (by volatilising) under reduced pressure or with a carrier, for example, blowing inert gas [65]. Inert gas in SSP serves to remove the condensate from the reaction and inhibits polymer oxidation. This reaction essentially takes place in the amorphous region of the polymer, where all the reactive end groups reside. Therefore, the solid state polymerisation reaction has to be performed at a temperature above the glass transition temperature (to allow mobility of the end groups to react) and below the melting temperature [66]. Since the solid state reaction actually starts at much lower temperatures, compared to molten or solution state, the reaction temperature can range from sufficiently below the melting temperature to just 5–15 °C below T_m [67]. But the temperature of SSP for monomers must be high enough to facilitate chain growth but not so high that it leads to partial melting with simultaneous sticking, cyclisation or other side reactions. However, the time needed to reach a particular molecular weight is generally much longer than that in melt or solution, yet very high molecular weights can be achieved. In ordinary melt polycondensation of lactic acid, high temperature and high vacuum induce not only dehydration, but also favours back biting (inter and intramolecular transesterification) reactions, resulting in the decomposition of low molecular polymer into lactide and prevent the growing chain of PLA (Fig. 4).

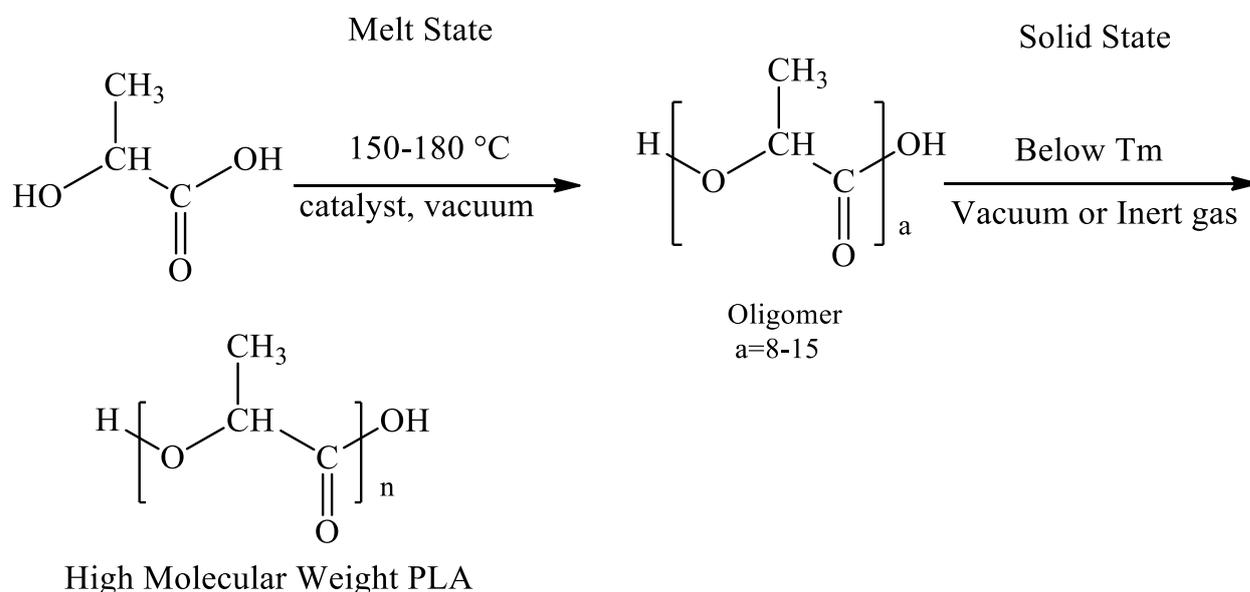


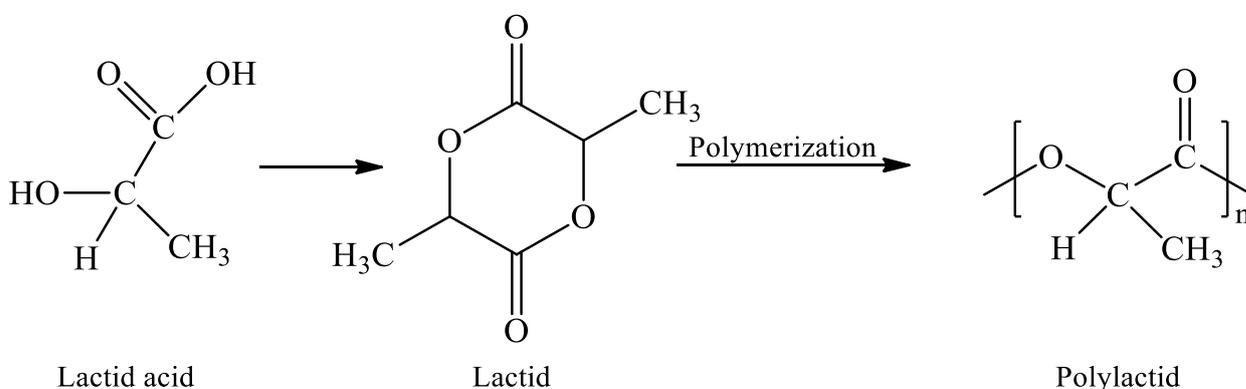
Figure 4 – Solid state polymerisation

The advantages of SSP include low operating temperatures, which control over the side reactions as well as thermal, hydrolytic, oxidative degradations along with

reduced discoloration and degradation of the product. SSP polymers often have improved properties, because monomer cyclisation and other side reactions are limited. There is practically no environmental pollution, because no solvent is required.

Ring opening polymerisation (ROP)

It was first demonstrated by Carothers in 1932. But the polymer of high molecular weight was not obtained until improved polymerisation technique was developed. The polymer prepared by ROP is the most commonly studied one due to the possibility of accurate control of chemistry and thus varying the properties of the resulting polymers in a more controlled manner, which broadens the application fields (Fig. 5).



This method is usually employed for the synthesis of the polymer of high molecular weight with a high degree of stereo-regulation. By this method, polylactide is made by the polymerisation of their respective cyclic dimmers, i.e. lactide. Lactide is prepared from thermal cracking of low molecular weight PLA oligomer at high temperature and low pressure in the presence of catalyst.

The crude lactide contains impurities like water, lactic acid and oligomers. These impurities can interfere with the polymerisation reaction leading to the formation of polymer of low molecular weight with a higher degree of racemisation. Thus, the crystalline lactide is highly purified before the polymerisation.

The depolymerisation is conventionally done by increasing the polycondensation temperature and lowering the pressure, and distilling off the produced lactide. Solution polymerization, bulk polymerization, melt polymerization and suspension polymerization are the various methods of ring opening polymerization

.The polymerization mechanism can be cationic, anionic, coordination or free radical polymerization. It is catalyzed by compounds of transition metals: - tin, aluminium, lead, zinc, bismuth, iron and yttrium. Other ring formed monomers can also be incorporated into the lactic acid based polymer by ring opening copolymerisation. The most utilized comonomers are glycolide, caprolactone, valerolactone, dioxypenone and trimethyl carbonate. The advantage of ring opening polymerization is that the chemistry of the reaction can be accurately controlled thus varying the properties of the resultant polymer in a more controlled manner [68].

Various authors have studied the synthesis of different molecular weight polymers. It has been reported that high molecular weight of poly lactic acid can be synthesized by one step polycondensation if appropriate azeotropic solvents are employed. The catalyst concentration, polymerization time and temperature cause profound effects on the polymer yield, molecular weight and optical rotation [67].