

## Реферат

Магистерская диссертация изложена на 112 страницах, содержит 24 рисунка, 40 таблиц, 54 литературных источника и 1 приложение.

Ключевые слова: биосовместимый полимер, полилактид, модификация, катализатор, октоат олова, модификатор, лимонная кислота, гликолевая кислота, молочная кислота, вискозиметрия, молекулярная масса.

Объектом исследования является полилактид.

Цель работы – подобрать оптимальные условия процесса модификации и модификаторы, приводящие к наибольшему увеличению молекулярной массы исходного низкомолекулярного полимера с сохранением необходимых свойств полимера.

В процессе выполнения диссертации были подобраны оптимальные условия модификации, выбраны наилучшие модификаторы и методы контроля за протеканием процесса. Так же были рассмотрены вопросы безопасности и экономической эффективности данного процесса.

В процессе работы был проведен анализ существующих методов модификации, рассмотрен вискозиметрический метод определения молекулярной массы, изучены методы инфракрасной спектроскопии, дана характеристика исходному сырью, продуктам, подобраны условия проведения синтеза, разработаны методы определения молекулярной массы полимера, проведена оценка экономической эффективности и проанализировано воздействие разработки на человека и окружающую среду.

Основные технологические, конструктивные и технико-эксплуатационные характеристики: установка для модификации полилактида состоит из реактора, конденсатора-холодильника и колбонагревателя.

Результаты данной диссертационной работы могут быть использованы в качестве теоретической основы для проектирования узлов и технологии по производству высокомолекулярных биосовместимых полимеров.

Данные разработки могут применяться на предприятиях по производству полимеров. Экономическая эффективность/значимость работы: модификация полилактида, является коммерчески привлекательным проектом, потому что получаемый в результате модифицированный полимер востребован рынком, а технология модификации отвечает современным требованиям в области ресурсоэффективности и ресурсосбережения.

## Оглавление

Введение.....	4
1. Техничко-экономическое обоснование .....	6
2. Обзор литературы .....	9
2.1. Полимеры. Механизм образования.....	9
2.2. Классификация полимеров .....	12
2.3. Модификация полимеров.....	17
2.4. Биоразлагаемые полимеры .....	19
2.5. Полилактид.....	22
2.6. Синтез полилактида. Теоретические основы процесса .....	23
2.7. Модификация полилактида .....	27
2.6. Методы аналитического контроля.....	31
3. Экспериментальная часть.....	37
3.1. Используемое сырье .....	37
3.2. Модификация полилактида бифункциональными соединениями .....	40
4. Обсуждение результатов .....	48
Заключение .....	62
Список публикаций.....	63
Список источников .....	64
Приложение А. Английская часть.....	71

## Введение

В развитии химической технологии полимеров в последнее время обозначились факторы, которые в будущем могут привести к снижению темпов их производства. Основными из этих факторов являются ограниченность запасов природного углеводородного сырья, используемого для получения полимерных материалов, и обострение экологических проблем на планете, возникающих из-за накопления не утилизированных полимеров. Поэтому в настоящее время наблюдается тенденция к увеличению экологичности производства и уменьшению воздействия на окружающую среду, вследствие чего все большее внимание уделяется полимерным продуктам на основе материалов поддающихся биохимическому разложению [1].

Полилактид представляет собой термопластичный алифитический полиэфир получаемый из возобновляемых ресурсов и используемый в различных областях.

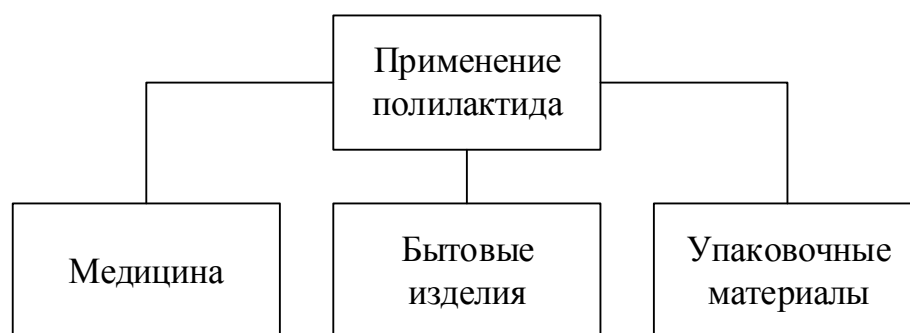


Рисунок 1 – Применение полилактида

Главным образом полилактид применяют в медицине. ПЛА и его литьевые марки широко используются в производстве ортопедических имплантатов (например: винты для фиксации перелома) хирургических устройств: швов, стентов, зажимов, фиксирующих устройств, винтов, управляемых систем доставки лекарственных средств и т.д. Биосовместимые и биоразлагаемые материалы широко используются в современной медицине в качестве имплантатов, шовных материалов, в пластической хирургии и регенеративной медицине для восстановления дефектов костной и хрящевой

ткани. Практическое применение биосовместимых полимерных материалов позволяет получать детали меньшего веса, лучшей совместимости с тканями организма и помогает избежать повторного хирургического вмешательства для извлечения имплантата. Кроме того биоразлагаемые материалы применяют в упаковке, для того чтобы решить проблему биологических отходов.[2-5].

Волокна полилактида используются для изготовления больничной спец. одежды.

Полилактид может быть использован для производства бытовых изделий, таких как обивка, одноразовая одежда, зонты, подгузники и т.д. Волокна полилактида полученные из расплава используются в производстве нетканых материалов. Литьем под давлением производят столовые приборы, чашки, тарелки, блюда.

Вследствие всего вышесказанного разработка биоразлагаемых полимеров медицинского назначения является в настоящее время важной и значимой работой.

## **1. Техничко-экономическое обоснование**

Широкое применение в повседневной жизни обычных полимерных материалов, таких как полиолефины, привело к серьезному загрязнению окружающей среды. Развитие так называемой зеленой химии требует разработки совершенно новых материалов, которые помогут избежать возникновения этих проблем.

Полимолочная кислота (ПМК) обладает рядом преимуществ по сравнению с другими полимерами и может стать частью решения экологических проблем. Во-первых, ПМК получают из возобновляемых разлагаемых ресурсов, таких как кукуруза, рис и т.п., которые могут помочь облегчению энергетического кризиса, а так же уменьшить зависимость от ископаемых видов ресурсов, таких как нефть и газ.

Полилактид и его продукты распада, а именно вода углекислый газ не токсичны для организма человека, что делает его отличным материалом для применения в медицинских целях. Кроме того ПМК может быть переработана с помощью экструзии, литья и выдувного формования, так как обладает высокой технологичностью по сравнению с другими биоматериалами. Данные тепловые свойства позволяют применять ПМК в таких областях промышленности как производство упаковочных материалов. И, наконец, производство ПМК потребляет на 25-55% меньше энергии, чем производство полимеров на нефтяной основе [6].

В настоящее время можно утверждать, что биопластики технологически зрелые и эффективные материалы. Они способны улучшить баланс между воздействием пластмасс на окружающую среду и экологическими выгодами. При проведении анализа жизненного цикла было установлено, что биоразлагаемый пластик может сократить выбросы углекислого газа до 30–70% по сравнению с обычными полимерами. Кроме того, увеличение использования биомассы в биоразлагаемом полимере имеет явное преимущество: возобновляемость и доступность [7].

На рисунке 1 показаны объемы производства биоразлагаемых полимеров в разных странах мира.

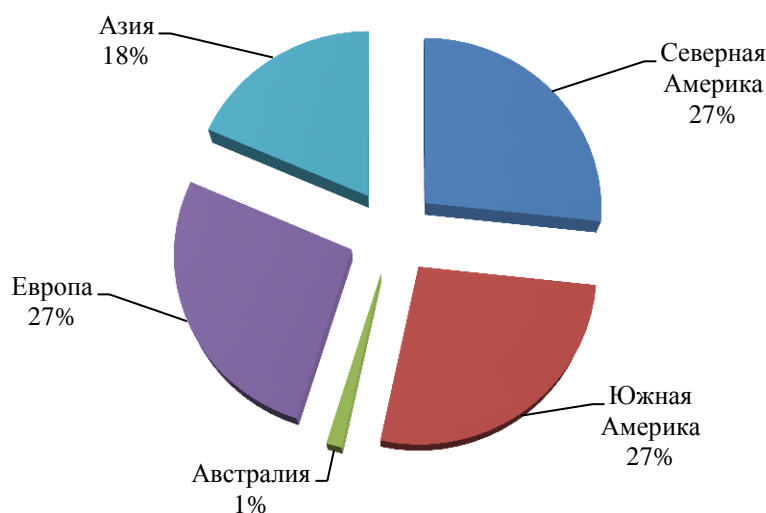


Рисунок 2 – Объемы производства биоразлагаемых полимеров

Страны Европы – это крупнейший и наиболее интересный рынок сбыта биоразлагаемых пластиков в мире, а также лидер в области их исследований и развития. Но количество промышленных производств, напротив, быстро растет в странах Азии и Южной Америки.

Как ожидается мировой рынок ПМК к 2020 году достигнет 5,2 млрд долларов и среднегодовой темп роста с учетом сложного процента составит 19,5 % с 2013 по 2020 годы. Рынок Азиатско-Тихоокеанского региона будет самым быстрорастущим в среднем рост с учетом сложного процента составит 21,6% за этот период, в то время как Европа сохранит свою ведущую роль с точки зрения доходов до 2020 года, несмотря на сравнительно малый рост рынка.

Согласно RnRMarketResearch.com мировой спрос на биоразлагаемые пластики, полученные из биологического сырья, будет расти на 19% в год до годового производства 950 000 тонн. Стабильный рост спроса ожидается практически во всех географических рынках, спрос стимулируется устойчивостью материалов, увеличение внедрения биопластиков в процессы

переработки и процессы получения смесей, атак же разработка новых продуктов, что расширяет диапазон использования для биопластика[8].

Несмотря на быстрый рост спроса, производство биопластиков к 2022 году все еще будет составлять менее 1% от общего производства пластиков. Успешность индустрии биопластиков в конечном счете будет зависеть от цены и производственных параметров, а так же большого объема производства биопластиков не будет до тех пор, пока не будет достигнуто соотношения цены с обычными пластиками. В 2017 году ведущими станут полимеры на основе крахмала и полилактид, на них будет приходиться более 60% спроса.



## **2. Обзор литературы**

### **2.1. Полимеры. Механизм образования**

Полимеры - соединения, характеризующиеся многократным повторением одного или более составных звеньев, соединенных между собой, в количестве достаточном для проявления комплексных свойств, которых остается практически неизменным при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев.

Составное звено – выделяемая группа атомов, с помощью которой можно описывать строение цепи макромолекулы.

Мономер – вещество, каждая молекула которого может образовывать одно или несколько составных звеньев[9].

Существует два основных способа получения полимеров – полимеризация и поликонденсация.

**Полимеризация** – это процесс образования макромолекул путем последовательного присоединения молекул мономера к растущему активному центру, не сопровождающейся выделением каких-либо низкомолекулярных продуктов. Все реакции полимеризации относятся к реакциям присоединения, и мономеры, способные участвовать в этих реакциях, содержат либо кратные связи, либо циклические группировки. В процессе образования полимера принято выделять три этапа:

- 1) Образование активного центра (инициирование)
- 2) Рост цепи
- 3) Обрыв цепи

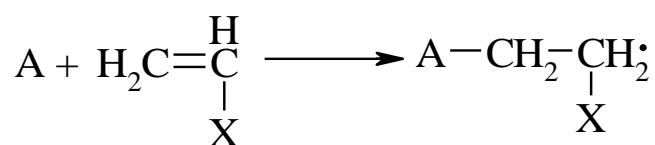
В зависимости от условий проведения реакции и от строения исходного мономера полимеризация может проходить по ионному или радикальному механизму, так же может протекать как цепной или как ступенчатый процесс.

Процесс полимеризации может проходить под влиянием различных факторов, таких как ультрафиолетовый свет, повышенные температуры

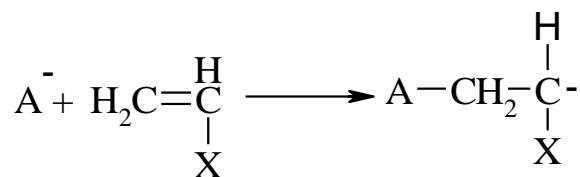
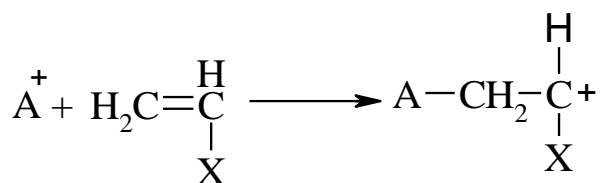
(термическое инициирование), химические инициаторы, катализаторы, ионизирующее излучение.

Инициирование происходит путем присоединения активирующей частицы к молекуле мономера, в результате чего происходит разрыв реакционноспособных связей мономера и возникает новая активная частица.

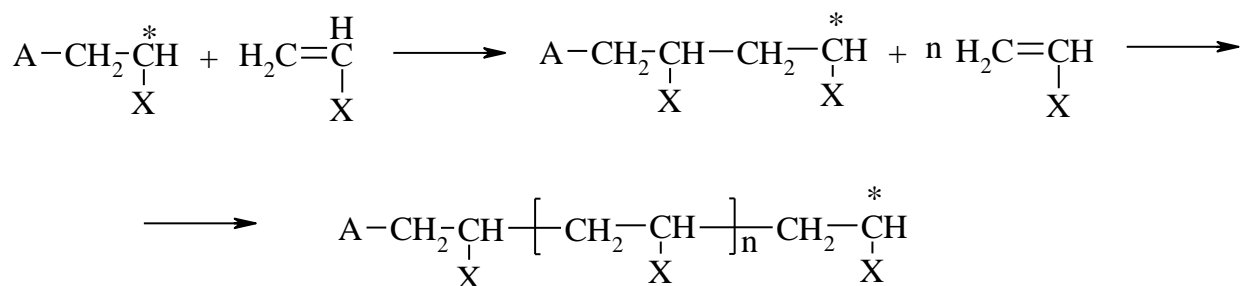
Непредельные атомы углерода в молекуле мономеров соединены двумя парами электронов. Одна пара электронов ( $\sigma$ -электроны) малоподвижна, и их связь можно разрушить с затратой большого количества энергии. Электроны второй пары ( $\pi$ -электроны) связаны между собой менее прочно, поэтому  $\pi$ -связь более реакционноспособна и полимеризация непредельных соединений происходит при разрыве  $\pi$ -связи. Менее прочно связанные  $\pi$ -электроны более подвижны, а потому могут перемещаться по всей области связанных двойной связью атомов в молекуле непредельного мономера. При разрыве  $\pi$ -связи под действием внешних факторов возможно различное расположение  $\pi$ -электронов относительно атомов, связанных  $\pi$ -связью. Если при воздействии на мономер произойдет гомолитический разрыв  $\pi$ -связи, то возникший активный центр будет представлять собой радикал (частицу с неспаренным электроном). В этом случае процесс полимеризации будет протекать по радикальному механизму.



Если при активирующем воздействии произойдет гетеролитический разрыв  $\pi$ -связи, то есть оба  $\pi$ -электрона мигрируют к одному атому углерода, то этот атом будет обладать свободной парой электронов и имеет отрицательный заряд. При таком разрыве связи полимеризация проходит по ионному механизму, который может быть как катионным, так и анионным.



Рост цепи представляет собой многократные повторения присоединения молекул мономера к активному центру на конце цепи. Активный центр той же природы генерируется в результате каждого акта присоединения и молекулярная масса полимера постепенно возрастает.



Остановка роста макромолекул может происходить по двум принципиальным механизмам. Реакции, сопровождающиеся гибелью активных центров, называют обрывом цепи, в результате этого одновременно с остановкой роста макромолекулы происходит обрыв кинетической цепи. Обрыв цепи может происходить путем бимолекулярного взаимодействия двух растущих цепей по реакциям рекомбинации и диспропорционирования. Обрыв материальной цепи возможен также с одновременным переносом активного центра на другую частицу. При таком способе кинетическая цепь сохраняется, данные реакции получили название переноса (или передачи) цепи [10].

**Поликонденсация** – процесс синтеза полимеров из полифункциональных, сопровождающийся выделением низкомолекулярных побочных продуктов (воды, спиртов, HCl и т. п.) при взаимодействии функциональных групп.

Функциональной группой называется часть молекулы мономера, определяющая его принадлежность к тому или иному классу соединений. Функциональная группа определяет поведение мономера в химических реакциях [11].

Образование макромолекул при поликонденсации происходит путем взаимодействия между собой реакционных центров мономеров, олиго- и полимерных молекул. В начале процесса молекулы бифункционального мономера взаимодействуют как друг с другом с образованием тетрамеров, так и с мономером и образованием тримеров. Тетра и тримеры взаимодействуют друг с другом и с другими *n*-образуя все более и более высокомолекулярные продукты.

## **2.2. Классификация полимеров**

1. По происхождению полимеры делятся на:

- Природные полимеры
- Искусственные полимеры
- Синтетические полимеры

### **Природные полимеры**

Наибольшее значение для бытового и промышленного использования среди природных полимеров имеют натуральный каучук и природные волокна.

Природные волокна бывают растительного (лен, сизаль, хлопок, джут, конопля и т.д.) и животного происхождения (шелк, шерсть).

Основой природных растительных волокон является целлюлоза, химическая формула которой  $(-C_6H_{10}O_5-)_n$ .

Волокна животного происхождения состоят из белков, общая формула которых  $(-NH-CH(R)-CO-)_n$ , где радикалы боковой ветви R различны в каждом звене (статистический сополимер) и соответствуют 30-ти аминокислотам. Белок шерсти называют кератином; шелк состоит из смеси двух белков: фиброина и серицина. В отличие от кератина, они не содержат серы.

Из сока бразильской гевеи получают натуральный каучук (гуттаперча), представляющий собой вязкую жидкость, в которой каучук содержится в виде суспензии.

### **Искусственные полимеры**

Полимеры, полученные при химической модификации природных полимеров, называют искусственными.

Наибольшее значение среди искусственных полимеров имеют искусственные волокна: ацетатные и вискозные.

**Синтетические полимеры.** Получают путем объединения множества мелких молекул, которые называют мономерами, в несколько макромолекул

Источником мономеров, используемых для получения синтетических полимеров, являются, главным образом, углеводороды, производимые из нефти, природного газа и каменного угля [12].

#### 2. По поведению при повышенных температурах

В зависимости от поведения при повышенных температурах все синтетические полимеры могут быть разделены на:

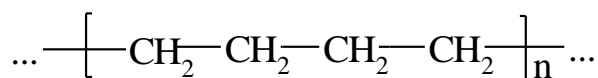
- Термопластичные;
- термореактивные.

Термопластичные полимеры обладают свойством размягчаться при нагревании и становиться вязко-текучими, а при охлаждении переходить в твердое состояние, не изменяя первоначальных свойств. Термореактивные полимеры (смолы) при воздействии высоких температур превращаются в неплавкие нерастворимые материалы [13].

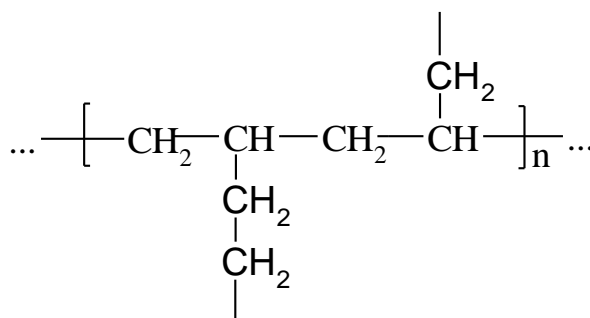
#### 3. По химическому строению мономеров

Макромолекула полимера может быть построена из одинаковых по химическому строению мономеров или из мономеров разного строения. Полимеры, построенные из одинаковых мономеров, называют гомополимерами. Те полимеры, цепи которых содержат разные типы мономерных звеньев, называют сополимерами или смешанными полимерами.

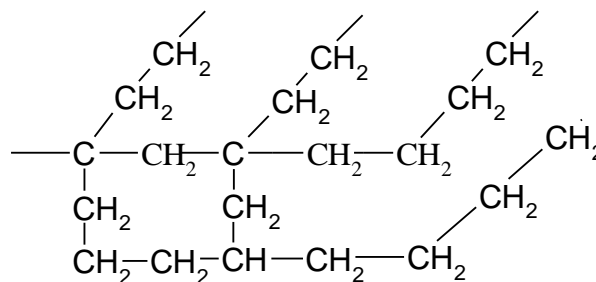
Полимеры могут иметь различное пространственное строение. Линейными полимерами называют полимеры, макромолекулы которых представляют собой длинные цепи с очень высокой степенью асимметрии.



Разветвленный полимер имеет в своем строении длинную цепь, которую называют главной, или основной, и боковые ответвления, число ответвлений и их длина могут варьироваться в широких пределах.



Сетчатыми, или пространственными, называют полимеры, построенные из длинных цепей, соединённых друг с другом в трехмерную сетку поперечными химическими связями



Сополимеры так же могут быть линейными, разветвленными и сетчатыми.

Остатки мономеров в молекулах сополимеров могут располагаться в цепи регулярно или беспорядочно. Первые называются статистическими (нерегулярными), вторые – регулярными.

Линейные смешанные полимеры, в которых звенья каждого типа образуют достаточно длинные непрерывные последовательности (блоки), называются блоксополимерами.

Разветвленные сополимеры, главная цепь которых состоит из одинаковых мономеров, а боковые ответвления из других мономеров, называются привитыми сополимерами [14].

Так же полимеры делятся на гомоцепные, главные цепи которых построены из одинаковых атомов (например, углерода, фтора или серы) и гетероцепные, чья главная цепь построена из различных атомов, например, атомов углерода и кислорода.

#### 4. По однородности состава

Наряду с очень большими молекулами в полимере могут быть небольшие молекулы и молекулы промежуточных размеров. Поэтому практически все полимеры неоднородны по величине молекулярного веса или, как говорят, полимолекулярны [14].

#### 5. Классификация по химической природе состава.

- Органические полимеры

К таким полимерам относятся вещества, макромолекулы которых в главной цепи кроме атомов углерода, могут содержать также и другие элементы - кислород, азот, серу и т.д.

- Неорганические полимеры

Молекулы таких полимеров построены из атомов кремния, алюминия, серы и др. и не содержат органические боковые радикалы. Неорганические ВМС не имеют длинных цепей и для них не характерно эластическое состояние.

#### 6. По характеру надмолекулярной структуры

- Кристаллические
- Аморфные

Кристаллические полимеры характеризуются дальним порядком расположения молекул. Кристаллическое состояние полимеров отличается от кристаллического состояния низкомолекулярных веществ. Для полимеров характерна частичная упорядоченность молекул, так как процессу кристаллизации препятствует длиноцепное строение молекул.

В аморфных телах нет дальнего порядка расположения молекул, возможен только ближний.

В связи с высокой степенью упорядоченности свойства кристаллических тел зачастую являются анизотропными, то есть зависящими от того пространственного направления, в котором они измеряются. Аморфные тела, как правило, изотропны, то есть их свойства одинаковы во всех направлениях. Как правило, кристаллическая структура более устойчива при низких температурах, а аморфная - при высоких

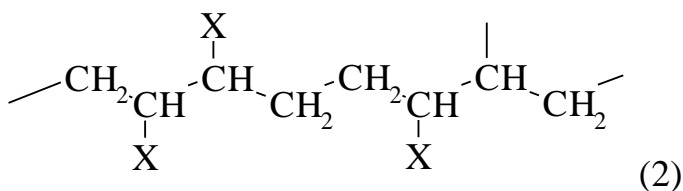
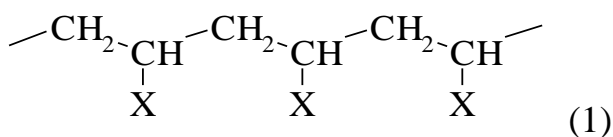
#### 7. По регулярности строения цепи

- Регулярные
- Нерегулярные

Если в цепи полимера наблюдается монотонное чередование звеньев, то есть соблюдается дальний порядок звеньев по цепи, то полимер называют регулярным.

Если нарушается монотонное чередование звеньев в цепи, то полимер нерегулярен.

Нерегулярность цепи обуславливается разными причинами. Одна из таких причин это различный способ присоединения друг к другу мономерных звеньев. При реакции полимеризации звенья могут присоединяться по схеме (1) или по схеме (2).



По первой схеме присоединение называется «голова к хвосту», по второй – «голова к голове».



При полимеризации мономеры большей частью присоединяются по типу «голова к хвосту», однако отдельные мономеры в некоторых участках цепи могут соединяться по второму типу, что нарушает регулярность цепи.

Нерегулярность цепи может обуславливаться так же разной степенью разветвленности, так как места присоединения боковой цепи, число ответвлений и их длина могут быть различны. Так же нерегулярность цепи может быть следствием беспорядочного чередования мономеров различного химического состава. Этот вид нерегулярности в большинстве случаев у сополимеров, так как при совместной полимеризации остатки мономеров могут соединяться хаотически.

#### 8. По развитию деформации при комнатных температурах

Полимеры делятся на пластомеры и эластомеры. Полимеры, которые легко деформируются при комнатной температуре, называют эластомерами, трудно деформируемые - пластомерами (пластиками).

#### 9. По полярности

Полимеры делят на полярные и неполярные. Степень полярности оценивают величиной дипольного момента ( $\mu_0$ ), равной произведению заряда на расстояние между зарядами (Кл · м).

Дипольный момент макромолекулы равен векторной сумме дипольных моментов полярных групп, распределенных вдоль цепи. Если полярные группы в цепях расположены симметрично, то их электрические поля взаимно компенсируются и дипольные моменты таких полимеров равны нулю (политетрафторэтилен, полиизобутилен).

### **2.3. Модификация полимеров**

Модификация полимеров – направленное изменение свойств полимеров при введении в состав макромолекул малого количества фрагментов иной природы[15].

Методы химической модификации полимеров можно классифицировать следующим образом:

1. Модификация основанная на химическом превращении уже синтезированных макромолекул.

К данному типу модификации относят:

- 1) Реакции полимера с низкомолекулярными соединениями (модификаторами), неспособными к полимеризации или поликонденсации в данных условиях. Сюда относят процессы, которые не приводят к изменению длины цепи (реакции концевых групп, внутримолекулярные превращения, полимераналогичные превращения); сшивание макромолекул низкомолекулярными соединениями.
  - 2) Реакции полимера с мономером, когда в ходе процесса генерируются растущие цепи, взаимодействующие с полимером с образованием разветвленных или пространственно-сетчатых структур.
  - 3) Взаимодействие полимера с высокомолекулярным модификатором
2. Модификация на стадии синтеза полимера.

Этот тип модификации, основан на химических превращениях уже синтезированных макромолекул. Существует ряд полимеров, которые имеют в своем строении имеют концевые группы с подвижными атомами водорода. Из-за этого они имеют относительно низкую термостабильность, а так же обуславливает сравнительно легкое протекание деполимеризации и их. Поэтому необходимо блокировать концевые группы органическими радикалами, достаточно стабильными в условиях переработки и применения полимера.

Химическое модифицирование полимеров включает также обработку поверхности готового полимерного изделия, для придания ей требуемых свойств при сохранении всего комплекса физико-механических свойств исходного полимерного материала. В качестве модифицирующих агентов используют, например, химические вещества, в том числе и биологически активные или ненасыщенные мономеры, прививаемые на полимерную

поверхность химическим, плазмохимическим или радиационным способом. Именно таким образом удастся придать полимерным поверхностям повышенную гидрофильность или гидрофобность, способность к окрашиванию, устойчивость к атмосферным воздействиям, антистатические и ряд других свойств определяющих возможность применения изделий в специфических областях.

Структурное модифицирование обычно осуществляется в процессе переработки полимеров, путем регулирования параметров формирования изделия, например, режимов нагревания и охлаждения при переработке расплава или природы растворителя и условий его удаления при переработке из раствора, температуры и времени процесса, а также введением в полимер небольшого количества веществ, которые воздействуют на кинетику образования полимерного тела.

Так же одним из методов структурного модифицирования полимеров является ориентация полимеров путем растяжения полимерного тела. В результате ориентации аморфных полимеров возникает структурная анизотропия, которая на макроскопическом уровне проявляется в анизотропии физико-механических свойств, в частности в повышении прочности и модуля упругости в направлении оси ориентации.

К методам структурного модифицирования полимеров может быть отнесено вспенивание полимеров с образованием пенопластов, а также получение пористых пленок, используемых как разделительные мембраны.

#### **2.4. Биоразлагаемые полимеры**

В соответствии со стандартом ASTM D-5488-94d и европейским стандартом EN 13432, термин «биоразлагаемые» означает "способные подвергаться разложению на углекислый газ, метан, воду, неорганические соединения и биомассу".

Биоразлагаемые полимеры это особый тип полимеров который разлагается после использования по прямому назначению, с образованием

естественных побочных продуктов, таких как газы ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ), вода, биомасса и неорганические соли. Эти полимеры бывают природными и синтетическими и по большей части включают в себя эфирные, сложно-эфирные и амидные функциональные группы. Их свойства и механизм разложения определяются их структурой. Такие полимеры часто получают в результате реакций поликонденсации, полимеризации с раскрытием кольца, с использованием металлических катализаторов. Биоразлагаемые полимеры имеют широкую область применения [16].

Были предложены различные классификации биоразлагаемых полимеров. Предложено классифицировать полимеры в соответствии с процессом их синтеза (рисунок 3) [17]:

1. Полимеры полученные из биомассы, такие как агро-полимеры, полученные из натуральных ресурсов (например крахмал или целлюлоза)
2. Полимеры полученные биотехнологическим способом (с помощью микробов) такие как полигидроксиалканоаты
3. Полимеры синтезированные обычным химическим способом из мономеров полученных из натуральных ресурсов такие как полилактид
4. Полимеры полученные из ископаемых ресурсов.
5. Потенциал биоразлагаемых полимеров признается учеными уже долгое время, так как в будущем они могут стать интересным способом для преодоления нехватки нефтехимических ресурсов. Ископаемые ресурсы могут быть частично заменены сельскохозяйственными, что так же сократит выбросы  $\text{CO}_2$ .

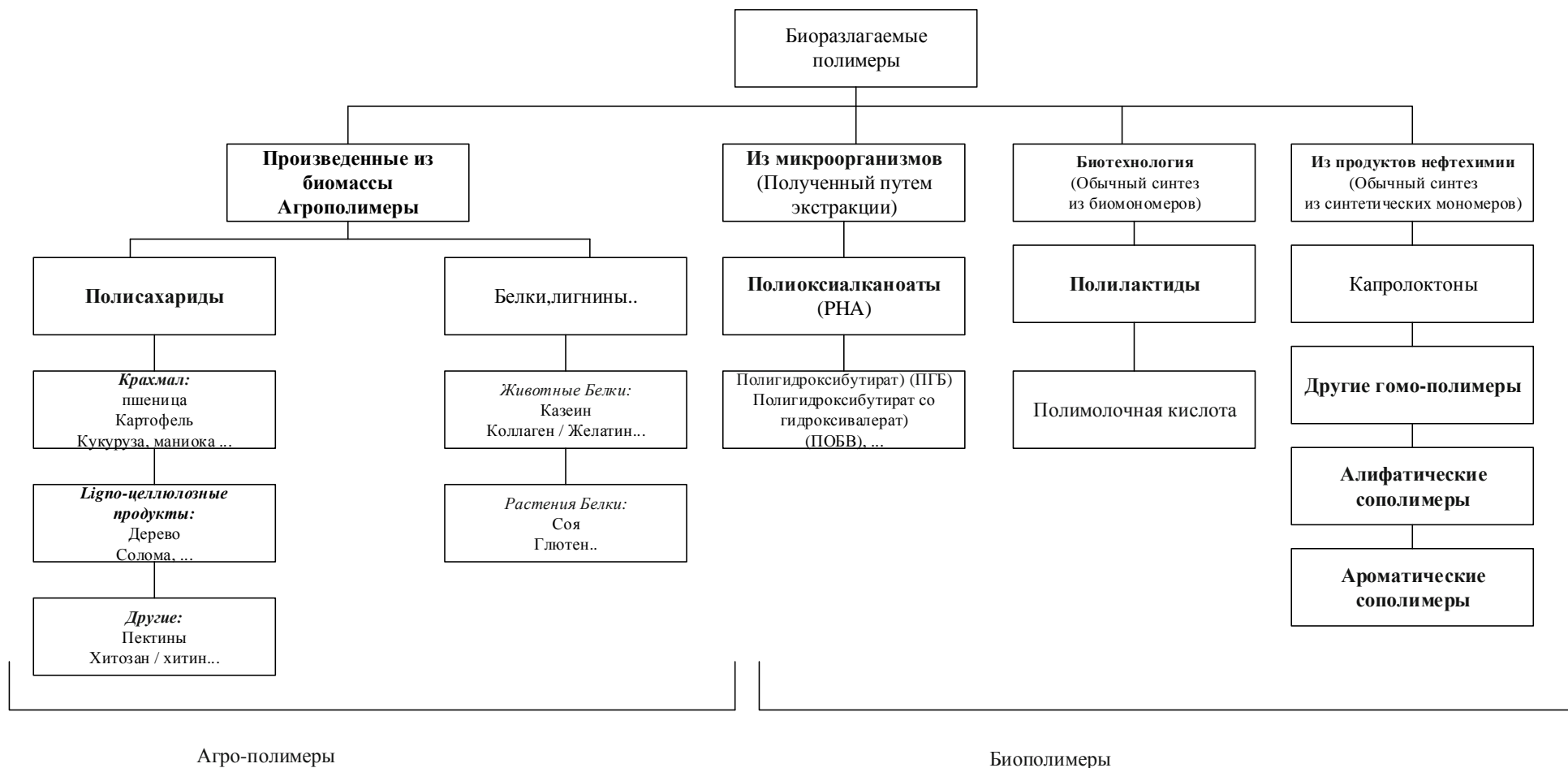


Рисунок 3 – Классификация биоразлагаемых полимеров

## 2.5. Полилактид

Среди многочисленных видов разлагаемых полимеров наиболее перспективным в настоящее время является полилактид – биосовместимый алифатический پلیэфир.

Полилактид – биосовместимый, термопластичный биоразлагаемый алифатический پلیэфир, мономером которого является молочная кислота. Данный полимер относится к классу биоразлагаемых. В последние годы производство таких полимеров непрерывно растет и стремится по мере возможности заместить полимерные материалы, устойчивые к воздействию окружающей среды.

Еще одно достоинство полилактида заключается в том, что его можно получить из полностью возобновляемых природных материалов. Так как в составе полилактида имеется сложноэфирная группа, он может постепенно гидролизироваться в относительно мягких условиях. В процессе гидролиза полилактида образуется молочная кислота, поэтому считается, что использование материалов на основе данного полимера не наносит ущерб биосфере.

Важное применение находят полилактиды, в состав которых включены другие сомомеры: карбонаты, лактоны, гликолид, так как введение этих сомомеров в полилактид позволяет варьировать в широких пределах механические свойства полимера и его способность к биоразложению, что позволяет использовать его в медицинских целях [18].

Свойства полилактида зависят от изомерного состава, температуры и времени получения, молекулярной массы. Поли-L-лактид (ПЛМК) является продуктом полимеризации L-лактида. ПЛМК имеет степень кристалличности около 37%, температуру стеклования между 50-80 °С, интервал температуры плавления 173-178 °С. Из-за стереорегулярности цепи оптически чистые полилактиды являются полукристаллическими.

Как и большинство термопластичных полимеров полилактид может быть переработан в волокно или пленку.

Из-за своей способности к биоразложению этот полимер может быть использован для изготовления разлагающихся упаковок, мешков, пищевых пленок и одноразовой посуды.

Полиэфиры на основе полилактида, полигликолида и их сомономеров являются наиболее подходящими материалами для производства лекарственных средств с контролируемым высвобождением [19].

До последнего десятилетия, ПЛА был ограничен медицинским применением, таким как производство имплантатов, каркасных тканей, шовных материалов, из-за его высокой стоимости, малой доступности и ограниченной молекулярной массы.

В последнее время существуют новые технологии, позволяющие экономичное производство высокомолекулярного полилактида, расширили границы его использования. Так как ПЛА биоразлагаемый и получен из экологически чистых материалов он рассматривается как перспективный материал, способный решить общественно острую проблему утилизации отходов. Его низкая токсичность, наряду с хорошими экологическими характеристиками, сделало ПЛА идеальным материалом для упаковки продуктов и других потребительских товаров.

## **2.6. Синтез полилактида. Теоретические основы процесса**

Полилактид может быть получен различными способами. В общем случае существует три метода, которые могут быть использованы для получения высокомолекулярного полимера (около 100 000 а.е.м.).

- 1) Прямая поликонденсация
- 2) Поликонденсация с азеотропной отгонкой воды
- 3) Полимеризация лактида с раскрытием кольца.

В настоящее время в промышленности для производства полилактида обычно используют комбинацию поликонденсации молочной кислоты и полимеризации полученного лактида(рисунок 4)[20].

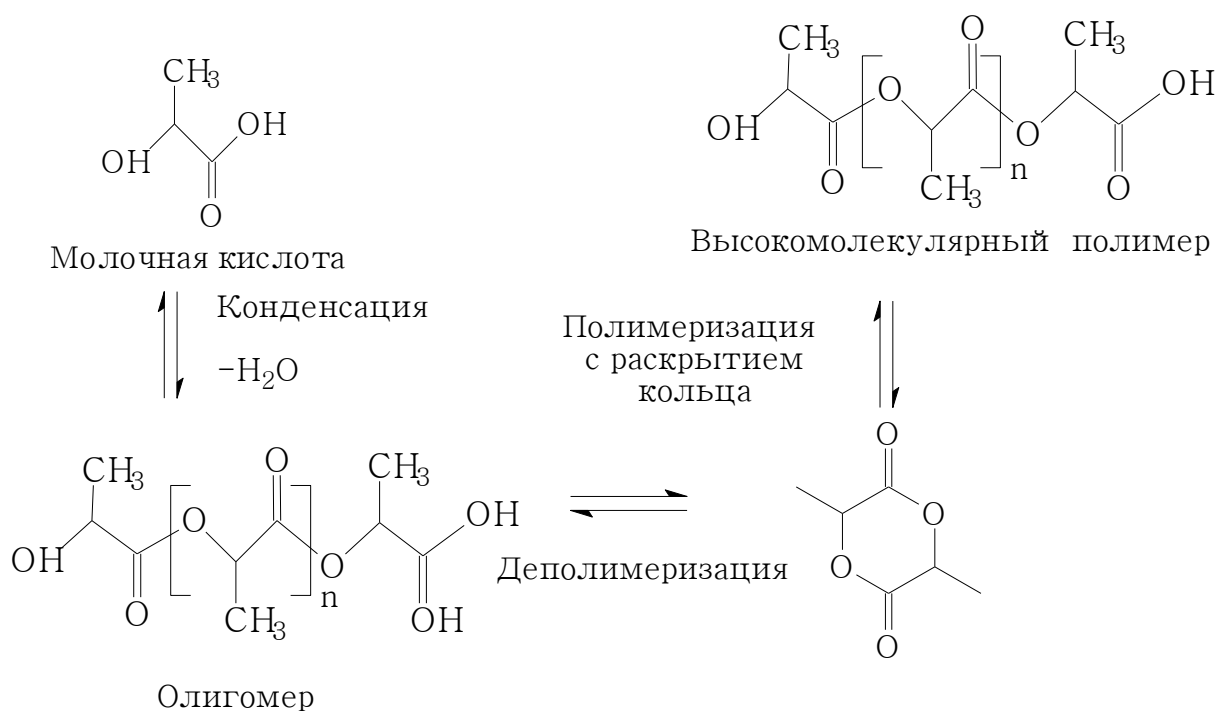


Рисунок 4 – Схема процесса конденсации

Процесс полимеризации молочной кислоты начинается с поликонденсации мономера, в результате чего образуются полимерные цепочки, состоящие из олигомеров и низкомолекулярного полилактида. Этот процесс начинается с молочной кислоты и включает в себя три этапа: поликонденсация, получение лактида и полимеризация с раскрытием кольца лактида.

1. На первой стадии производят концентрацию молочной кислоты при температуре до 160 °С в течение 2-х часов для получения олигомеров лактида. Удаление воды проходит при атмосферном давлении в инертной атмосфере азота.
2. На втором этапе систему нагревают до температуры 220 °С и пониженном давлении равном 0,02 Мпа, лактид собирают с помощью перегонки в конденсационную колбу. Температуру конденсатора поддерживали на уровне 90 °С, чтобы предотвратить затвердевание продукта в течение 4 часов. Затем твердый лактид, полученный с помощью перегонки, извлекают из колбы. Сырой



продукт промывают холодной водой, отделяют фильтрованием и сушат в течение ночи при температуре 40 °С.

3. На третьей и последней стадии полученный лактид смешивают с катализатором и при температуре 140 °С в течение двух часов получают полилактид[20].

Еще один способ получения полилактида, блочная полимеризация лактида. На мировом рынке подобный процесс разработала и запатентовала фирма CargillDow LLC. Это недорогой непрерывный процесс для производства полилактида на основе молочной кислоты. Этот процесс имеет существенные экологические и экономические выгоды.

Процесс начинается с получения молочной кислоты путем ферментации декстрозы, с последующей непрерывной реакцией конденсации молочной кислоты, для получения низкомолекулярного низкомолекулярного форполимера ПЛА. Затем, низкомолекулярные олигомеры превращаются в смесь стереоизомеров лактида, для увеличения скорости и селективности реакции внутримолекулярной циклизации используют катализатор.

Условия проведения процесса следующие:

Температура 180-210 °С, в качестве катализатора используется октоат олова с концентрацией 100-1000 ppm, время реакции от 2 до 5 часов. При таких условиях степень превращения лактида равна 95%. Реакция имеет первый порядок как по катализатору, так и по лактиду. Процесс начинается с получения молочной кислоты путем ферментации декстрозы. Далее полученную молочную кислоту подвергают конденсации в результате чего образуется низкомолекулярный полилактид [21].

Далее расплавленный лактид очищают с помощью вакуумной перегонки. Наконец высокомолекулярный полилактид получают с использованием катализатора – олова, который способствует раскрытию кольца лактида и дальнейшей его полимеризации в массе, а так же позволяет избавиться от дорогостоящих и экологически опасных растворителей. После завершения полимеризации остаточный мономер удаляется под вакуумом и

возвращается в начало процесса. Блок-схема процесса представлена на рисунке 2 [21].

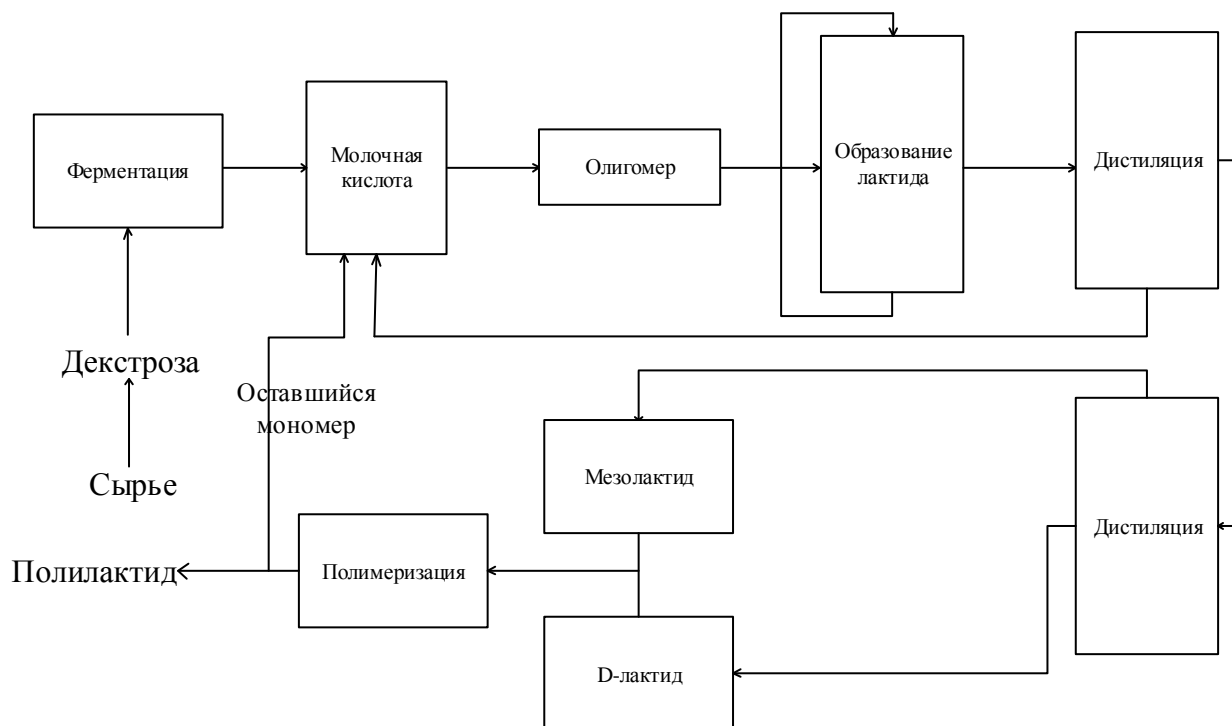


Рисунок 5 – Схема получения полилактида

Другой способ получения полилактида – сольвотермальный.

Синтез полилактида осуществляется с помощью прямой полимеризации или конденсации с открытием кольца лактида. Преимущество конденсационного метода в простоте исполнения, но получающийся с помощью данного метода полилактид является низкомолекулярным [22].

Суть метода состоит в следующем. В герметичном сосуде смешивают предварительно полученный из молочной кислоты лактид и соответствующее количество катализатора – хлорида олова, в качестве растворителя используется толуол. Затем смесь продувают азотом, чтобы удалить кислород. Полученную смесь нагревают до 170°C в автоклаве, под давлением в течение нескольких часов. После завершения процесса продукт растворяют в хлороформе и осаждают в этаноле. Осадок промывают

этанолом для удаления непрореагировавшего мономера. Очищенный полимер высушивают до постоянной массы.

Для увеличения молекулярной массы необходимо выполнять следующие условия [23]:

1. Следить за динамикой процесса
2. Непрерывный отвод воды из зоны реакции
3. Контроль деградации полимера

Данный метод находится в разработке и еще не нашел промышленного применения.

## **2.7. Модификация полилактида**

Под модификацией полимера понимают реакцию полимеризации полилактида с модификаторами (кислотами, спиртами, полиолами и др.), то есть, в общем случае улучшение свойств исходного полимера.

Основной недостаток ПЛА это низкая пластичность и скорость разложения. Существует несколько методов блочной модификации, которые используются для улучшения механических свойств (в основном ударной вязкости), гидрофильности, молекулярной массы, скорости деградации, технологичности и степени кристалличности ПЛА.

### *Повышение гидрофильности молекул*

Один из возможных методов повышения гидрофильности молекул ПЛА – модификация его объемных свойств. Для улучшения гидрофильности в молекулы ПМК часто вводят полиэтиленгликоль (ПЭГ).

Диблок и триблок сополимеры ПЛА/ПЭГ удобно получать путем полимеризации L-лактида с раскрытием кольца в присутствии ПЭГ и выбранных катализаторов.

### Условия полимеризации

Триблоксополимеры синтезируют из лактида и полиэтиленгликоля ( $M_n = 2000, 4000$ ), при температуре  $140^\circ\text{C}$ , в течение 24 ч, с использованием октоата олова в качестве катализатора. Полученный продукт растворяют в

хлороформе и переосаждают в диэтиловом эфире, затем сушат до постоянной массы под вакуумом.

#### Получение мультиблоксополимеров

Триблоксополимеры полилактида смешивают с эквимольным количеством янтарного ангидрида и растворяют в безводном дихлорметане. Заранее рассчитанные количества дициклогексилкарбодиимида и N-диметиламинопиридина были добавлены в качестве связующего и катализатора. Смесь непрерывно перемешивали при комнатной температуре в течение 48 часов. В качестве продукта образуется белый осадок дициклогексилмочевины. Осажденный осадок отфильтровывают. Фильтрат осаждают в диэтиловом эфире и сушат под вакуумом[24]

#### *Повышение пластических свойств.*

Низкомолекулярные соединения, такие как олигомеры молочной кислоты, глицерин, триацетилглицерин, низкомолекулярные цитраты, неполные сложные эфиры жирных кислот являются пластификаторами полилактида. Так же существует большое количество исследований, в которых для увеличения гибкости полилактида в качестве пластификаторов использовали полимеры, например, термопластичный крахмал, полиэтиленоксид, полиэтиленгликоль, поли(3-капролактон), поливинилацетат, полигидроксibuтират, ацетат целлюлозы, полибутиленсукцинат и полигексаметиленсукцинат. У большей части полученных пластифицированных ПЛА увеличивалась стойкость к ударным нагрузкам, деформации при разрыве, эластичность[25].

Получение высокомолекулярного полилактида, необходимого для медицинских целей – достаточно сложный процесс, так как выделяющаяся в процессе вода выступает регулятором молекулярной массы.

#### *Молекулярная масса*

Из-за побочных реакций в процессе поликонденсации (например, обратимые реакции из-за наличия воды) образуется низкомолекулярный полимер. Поэтому из мономера-оксикислоты сначала формируется

низкомолекулярный полиэфир-форполимер, а затем его сополимеризуют с мономером, который вступает в реакцию с концевыми группами, для образования высокомолекулярного полимера.

Существует эффективный способ получения высокомолекулярных полилактидов ( $M_n \geq 500000$ ), модификация их бифункциональными соединениями [26, 27].

Один из способов – реакция с ангидридами

В качестве реактора использовали 2 литровый роторный испаритель “Rotavapor”. L-молочную кислоту, янтарный ангидрид и октоат олова загружают в реактор. Азот подают ниже уровня жидкости, реактор вакуумируют до абсолютного давления равного 230 мбар. Реактор частично погружают в масляную баню температура которой составляет 160 °С, смесь перемешивают вращением колбы со скоростью 100 об/мин. Температуру масляной бани постепенно повышали со скоростью 20 °С / ч до температуры 200 °С, и со скоростью 5 °С / ч до температуры 210 °С. Затем полимеризацию продолжают в течение еще 20 часов при температуре масляной бани равной 210 °С, общее время полимеризации 24 часа. Давление понижают после часа полимеризации до 170 мбар, а затем с одночасовыми интервалами до 130 мбар, 100 мбар, 80 мбар, 60 мбар, 50 мбар до 40 мбар. В конце полимеризации давление составляет 40 мбар. В течение всего процесса полимеризации смесь барботируют азотом. Конденсирующуюся в процессе полимеризации воду непрерывно отводили из зоны реакции [28].

Один из способов модификации полилактида – поликонденсация его с многоатомными спиртами. В процессе могут быть использованы следующие соединения: этиленгликоль, пропиленгликоль [29]. В качестве кислотного катализатора процесса может выступать серная кислота, толуолсульфоновая кислота, метансульфоновая кислота или фосфорная кислота.

Существует так же альтернативный вариант– синтез в инертном растворителе, например бензоле, толуоле, ксилоле или хлорбензоле, при

температуре от 80 до 150 °С, или равной крайней точки кипения реакционной смеси.

Еще один способ увеличения молекулярной массы полилактида модификацией полиолами, такими как этиленгликоль, глицерин и другие описан ниже [30]. Поликонденсация может быть как линейная, так и трехмерная.

Процесс проводится как в растворе, так и в расплаве полимера при температуре 100 – 250 °С, атмосферном или пониженном давлении. Время нагрева зависит от температуры реакции, и этот параметр может варьироваться в широких пределах. Реакцию проводят в течение 2-4 часов при постоянном перемешивании. В процессе синтеза предпочтительно использовать полярные органические растворители. Процесс проходит в несколько стадий.

### 1. Полимеризация

L-лактид, гликолид и бензилтарtrat загружают в реактор, гомогенизируют, добавляют катализатор полимеризации – этилгексаноат олова, реактор вакуумируют в течении 30 мин. при 50°С. Затем смесь выдерживают при температуре приблизительно 100 °С в течение 30 мин. и повышают температуру до 150-200 °С, реакцию проводят в течение 2-3,5 часов, при постоянном перемешивании. Полученный полимер очищают.

### 2. Удаление защитной группы

Полимер полученный на первой стадии, растворяют в ацетоне при перемешивании и комнатной температуре около 1 часа. Полученный раствор помещают в гидрогенезатор и добавляют катализатор гидрирования. Реактор вакуумируют при температуре окружающей среды, затем вакуум прерывают азотом. Проводят три цикла компрессии/декомпрессии водорода. Смесь выдерживают перемешивая при температуре 50°С, давлении 8 бар в течении трех часов.

### 3. Очистка

Полученный сложный полиэфир очищают обработкой растворителями.

## 2.6. Методы аналитического контроля

Методы аналитического контроля предназначены для определения полноты протекания процесса модификации.

### 2.6.1. Вискозиметрический метод определения молекулярной массы

Вискозиметрический метод – наиболее простой и доступный метод определения молекулярной массы полимеров в широкой области значений молекулярных масс. Этот метод является косвенным и требует определения констант в уравнении, выражающем зависимость вязкости от молекулярных весов [31].

Данный метод основан на явлении увеличения вязкости раствора полимера с увеличением его молекулярной массы.

Вискозиметрия это простой метод исследования, который дает информацию о молекулярной массе, конформации молекул в растворе при данной температуре, вискозиметрические параметры могут быть математически рассчитаны, с помощью графической экстраполяции, является экспрессным методом [32].

Важными показателями в вискозиметрии являются относительная, удельная, приведенная и характеристическая вязкость.

Относительная вязкость представляет собой отношение времени истечения раствора к времени истечения растворителя:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{t}{t_0}$$

Удельной вязкостью называют отношение разности вязкостей раствора и растворителя к вязкости растворителя:

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

Приведенной вязкостью называют отношение удельной вязкости раствора полимера к его концентрации:

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{C}$$

Характеристической вязкостью называют предельное значение отношения  $\frac{\eta_{\text{уд}}}{C}$  (или  $\frac{\ln \eta_{\text{отн}}}{C}$ ) при концентрации раствора, стремящейся к нулю. Характеристическую вязкость определяют путем графической экстраполяции значений  $\frac{\eta_{\text{уд}}}{C}$  (или  $\frac{\ln \eta_{\text{отн}}}{C}$ ), полученных для нескольких концентраций, к нулевой концентрации.

Для растворов высокомолекулярных соединений Штаудингером установлена зависимость вязкости от величины молекулярной массы и формы макромолекул. Если сделать допущение, что все макромолекулы в растворе имеют вытянутую строго линейную форму (тогда их диаметр пренебрежимо мал по сравнению с длиной) и что сферой действия макромолекул является цилиндр высотой, равной диаметру молекулы, и диаметром, равным ее длине, то указанная зависимость выразится уравнением [33]:

$$M = \frac{1}{K} \cdot \frac{\eta_{\text{уд}}}{C}$$

где  $K$  – константа, характерная для данного полимергомологического ряда.

Сделанные допущения в реальных системах не соблюдаются. Однако ввиду простоты эксперимента (определение только вязкости раствора полимера) данный метод определения молекулярной массы получил распространение.

В настоящее время для определения молекулярной массы пользуются нелинейным уравнением Марка - Хувинка, выражающим зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы:

$$[\eta] = KM^{\alpha}$$

где  $K$  и  $\alpha$  — константы для данной системы полимер-растворитель при определенной температуре. Обычно в зависимости от природы растворителя



величина  $\alpha$ , определяющая степень свернутости макромолекулы, колеблется в пределах 0,5-0,8.

Относительные вязкости определяют при помощи капиллярного вискозиметра, измеряя при постоянной температуре время истечения растворителя и растворов полимера, концентрации которых выбирают таким образом, чтобы получаемые значения  $\eta_{отн}$  изменялись в пределах 1,1-1,5. Указанные пределы изменения  $\eta_{отн}$  соответствуют концентрациям растворов полимеров, при которых не обнаруживается зависимость от градиента скорости истечения жидкости из капилляра и с разбавлением раствора не наблюдается отклонения от линейной зависимости  $\frac{\eta_{уд}}{c}$  (или  $\frac{\ln \eta_{отн}}{c}$ ) от концентрации (рисунок 7 [33]).

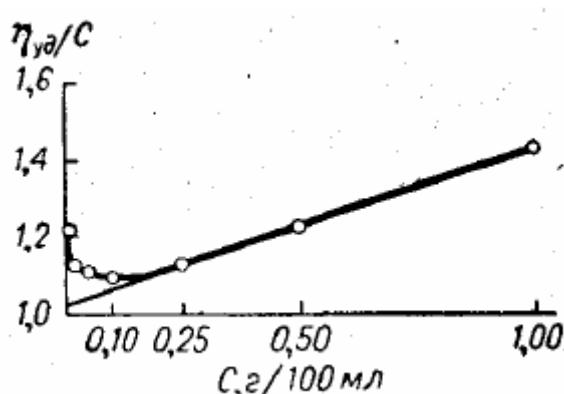


Рисунок 6 – Аномалия в зависимости приведенной вязкости от концентрации.

Помимо вышеописанных, существует множество других методов определения характеристической вязкости. Эти методы так же основываются на бесконечном разбавлении раствора полимера, построении графика зависимости  $\frac{\eta_{уд}}{c}$  (или  $\frac{\ln \eta_{отн}}{c}$ ) от концентрации и его графической экстраполяции. Для построения данной зависимости используют математические уравнения Хаггинса, Кремера и Шульца – Бляшке [34,35,36].

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = [\eta] + k_x \cdot [\eta]^2 \cdot c$$

$$\frac{\ln \eta_{отн}}{c} = [\eta] - k_k \cdot [\eta]^2 \cdot c$$

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = [\eta] + k_{шб} \cdot [\eta]^2 \cdot c$$

$k_x, k_k, k_{шб}$  – коэффициенты Хаггинса, Кремера и Шульца – Бляшке.

В данной работе определение молекулярной массы велось с помощью уравнения Марка – Хувинка.

### 2.6.2. ИК-спектроскопия

Инфракрасная (ИК) спектроскопия – один из основных методов анализа органических соединений. ИК-спектроскопия это быстрый метод, который помогает установить структурные особенности соединений. При помощи ИК-спектроскопии можно быстро и надёжно идентифицировать разные функциональные группы, такие как: гидроксильная, карбонильная,, амидная, карбоксильная, циано,амино и т.д.; а также различные неопределённые фрагменты: ароматические или гетероароматические системы, двойные и тройные углерод-углеродные связи. С помощью методов ИК-спектроскопии можно изучить внутри- и межмолекулярные взаимодействия, например, образование водородных связей. В химии древесины и химии природных соединений с помощью ИК-спектроскопии исследуют структуры углеводов, лигнинов, аминокислот, терпенов, стероидов и многих других веществ[37].

При воздействии на молекулу ИК-излучения атомы в ней начинают колебаться. В ИК-спектрах проявляются только активные колебания, то есть те, которые сопровождаются изменением электрического дипольного момента  $\mu$  связи.

Различают валентные и деформационные колебания.

Если колебания ядер, вызывают изменение длины связи, то их называют валентными колебаниями (обозначаются  $\nu$ ).

Если колебания ядер, вызывают изменение длины углов между связями, то их называют деформационными колебаниями(обозначаются  $\delta$ )

Энергия деформационных колебаний значительно меньше энергии валентных колебаний, и деформационные колебания наблюдаются при больших длинах волн (низких волновых числах). Частота валентных

колебаний связана с прочностью соответствующих связей. Тройные связи (поглощение при  $2300 - 2000 \text{ см}^{-1}$ ) прочнее двойных (поглощение при  $1900 - 1500 \text{ см}^{-1}$ ), которые, в свою очередь, прочнее одинарных (связи C-C, C-N, C-O поглощают при  $1300 - 800 \text{ см}^{-1}$ ) [38].

Применение инфракрасных спектров для исследования строения основано, главным образом, на использовании характеристических полос поглощения (полосы, связанные с  $\nu$  или  $\delta$  колебаниями связей типичных функциональных групп в молекулах).

В ИК-спектрах органических соединений можно выделить три основные области:

1.  $4000-2500 \text{ см}^{-1}$ . Область валентных колебаний простых связей X-H: O-H, N-H, C-H, S-H.
2.  $2500-1500 \text{ см}^{-1}$ . Область валентных колебаний кратных связей X=Y, X $\equiv$ Y: C=C, C=O, C=N, C $\equiv$ C, C $\equiv$ N.
3.  $1500-500 \text{ см}^{-1}$ . Область валентных колебаний простых связей X-Y: C-C, C-N, C-O и деформационных колебаний простых связей X-H: C-H, O-H, N-H. Эта область также называется "областью отпечатков пальцев", т.к. положение и интенсивность полос поглощения в этом диапазоне сугубо индивидуальны для каждого конкретного органического соединения.

При интерпретации ИК-спектров наиболее информативными являются области  $2500-1500 \text{ см}^{-1}$  и  $4000-2500 \text{ см}^{-1}$ .

Можно получать ИК-спектры газов жидкостей и твердых тел [39].

1. Спектры газов или низкокипящих жидкостей можно получить при введении образца в вакуумную кювету. Использование газофазной методики ограничивается относительно небольшим процентом соединений, которые имеют достаточно высокое давление пара для получения спектров поглощения.
2. Жидкости можно исследовать чистыми или в растворах. Чистые жидкости исследуют, сдавливая их между соляными пластинками и

получая пленку толщиной 0,01 мм. Растворы помещаются в кюветы толщиной 0,1-1 мм.

3. Твердые вещества обычно исследуются в виде паст, прессованных дисков или в виде осажденных стекловидных пленок.

Прежде чем начать интерпретировать спектр, необходимо, чтобы он удовлетворял следующим требованиям:

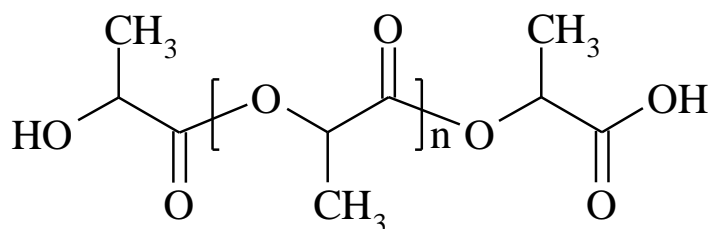
- 1) Спектр должен быть достаточно интенсивным и хорошо разрешенным.
- 2) При съемке спектра должен использоваться довольно чистый образец.
- 3) Спектрофотометр должен быть откалиброван
- 4) Должен быть описан метод приготовления образца. При работе с раствором должны быть указаны растворитель, концентрация раствора и толщина кюветы.

Идентифицировать исследуемые вещества можно путем сопоставления ИК-спектров исследуемого вещества и аналогичного спектра его стандартного образца или с его стандартным спектром. Характеристические полосы поглощения, которые являются наиболее важными и надежно интерпретируемыми располагаются в высокочастотной(коротковолновой) области частот основных колебаний молекул от 4000 до 1500  $\text{см}^{-1}$  (от 2.5 до 7 мкм). Именно эта область имеет наибольшее значение для структурного анализа.

### 3. Экспериментальная часть

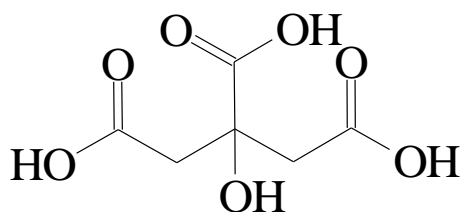
#### 3.1. Используемое сырьё

##### *Полилактид*



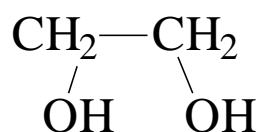
Полилактид (ПЛА) – термопластичный, биосовместимый, биоразлагаемый, алифатический полиэфир, мономером которого является молочная кислота [40].

##### *Лимонная кислота (ГОСТ 908-2004)*



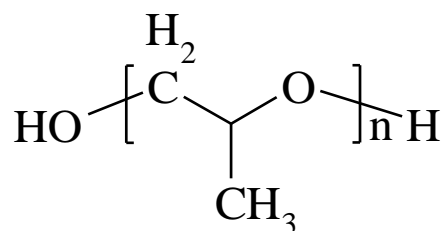
Лимонная кислота – трёхосновная карбоновая кислота. Кристаллическое вещество белого цвета, температура плавления 153 °С. Хорошо растворима в воде, растворима в этиловом спирте, малорастворима в диэтиловом эфире. Слабая кислота. Соли и эфиры лимонной кислоты называются цитратами [41].

##### *Этиленгликоль (ГОСТ 19710-83)*



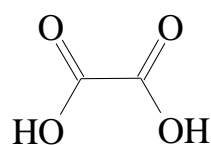
Этиленгликоль – это простейший представитель полиолов двухатомный спирт. Прозрачная слегка маслянистая бесцветная жидкость с температурой кипения 193 °С. Без запаха, имеет сладковатый вкус. Токсичен. Горюч. Относится к веществам 3-его класса опасности. Попадание в организм человека приводит к необратимым изменениям в организме и возможно к летальному исходу [42].

### **Полипропиленгликоль**



Полипропиленгликоль – полимер пропиленгликоля. Получается полимеризацией окиси пропилена в массе в присутствии гликолей, под действием щелочных катализаторов при 100...160 °С [43].

### **Щавелевая кислота (ГОСТ 22180-76)**

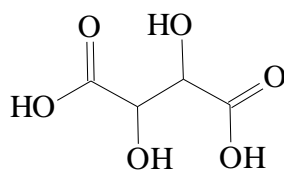


Сильная органическая кислота. Представляет собой бесцветные кристаллы, которые растворимы в воде и спирте, обладает восстановительными свойствами, температура плавления 190 °С.

Относительная молекулярная масса (по международным атомным массам 1985 г.) - 126,06 [44].

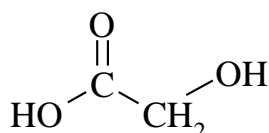
### **Винная кислота (ГОСТ 5817-77)**

Винная кислота – двухосновная оксикислота [45].



Т.пл. – 170°С; растворима в воде, этаноле, ацетоне.

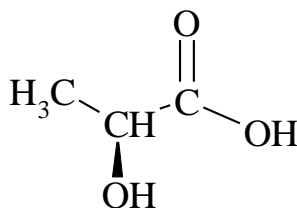
### **Гликолевая кислота**



Простейшая гидроксикислота. Бесцветные кристаллы с запахом жженого сахара. В природе содержится в винограде, сахарной свекле,

сахарном тростнике. Хорошо растворяется в следующих жидкостях: воде, спирте, эфире. Т.пл. – 75°C, Плотность 1,27 г/см<sup>3</sup>[46].

***Молочная кислота (ГОСТ 490-2006)***



Представляет собой прозрачную сиропообразную жидкость, светло-желтого цвета, без запаха с кислым вкусом[47].

- Т.пл. 25—26 °С оптически активная (+)- или (-)-форма.
- Т.пл. 18 °С рацемическая форма.
- Т.кип. 122 °С

### **3.2. Модификация полилактида бифункциональными соединениями**

#### **1. Синтез полимера**

Сначала проводился подбор оптимальных условий синтеза. В качестве модификатора выбрали этиленгликоль. Процесс проводили двумя способами

##### **1. Модификация полилактида этиленгликолем в расплаве полимера**

Было проведено три синтеза. Они отличались количеством добавляемого этиленгликоля

1)  $M(\text{полимера}) = 8,5 \text{ г}$ ;  $M(\text{этиленгликоля}) - 10\%$  от массы полимера;

2)  $M(\text{полимера}) = 8,7 \text{ г}$ ;  $M(\text{этиленгликоля}) - 5\%$  от массы полимера;

3)  $M(\text{полимера}) = 8,6 \text{ г}$ ;  $M(\text{этиленгликоля}) - 3\%$  от массы полимера;

Синтез проводился при температуре 180-200°C, при атмосферном давлении и постоянном перемешивании, в течение трех часов. Реакция протекала в инертной атмосфере.

##### **2. Сополимеризация полилактида и этиленгликоля в растворе**

Аналогично первому методу было проведено три синтеза, отличающиеся друг от друга содержанием этиленгликоля

1)  $M(\text{полимера}) = 0,17 \text{ г}$ ;  $M(\text{этиленгликоля}) - 5\%$  от массы полимера;

2)  $M(\text{полимера}) = 0,72 \text{ г}$ ;  $M(\text{этиленгликоля}) - 1\%$  от массы полимера;

3)  $M(\text{полимера}) = 0,72 \text{ г}$ ;  $M(\text{этиленгликоля}) - 0,1\%$  от массы полимера;

Синтез проводился при температуре от 40-60°C, в инертной атмосфере азота, в качестве растворителя использовался хлороформ, катализатор процесса – октоат олова (0,1% масс). Для контроля над протеканием процесса проводился отбор проб каждые 30 мин. Время синтеза составило 2 часа.

Установка для первого случая на рисунке 8.



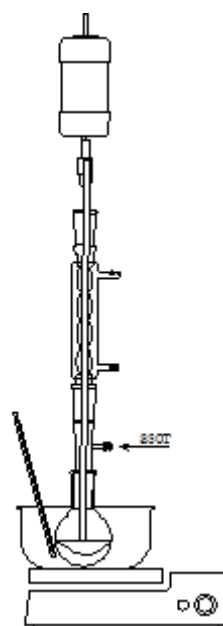


Рисунок 7 – Установка для сополимерзации полилактида и этиленгликоля.

Установка для второго случая на рисунке 9.

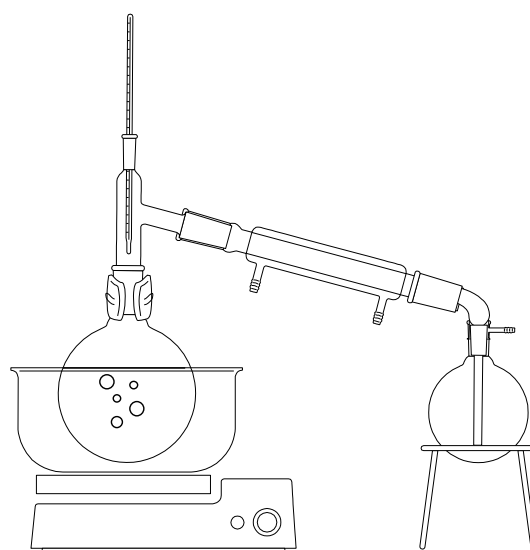


Рисунок 8 – Установка для проведения синтеза.

Далее необходимо было установить наилучший модификатор, который приведет к наибольшему увеличению молекулярной массы.

В качестве модификаторов выбрали следующие соединения:

- Этиленгликоль
- Щавелевая кислота
- Винная кислота

- Лимонная кислота
- Полипропиленгликоль
- Гликолевая кислота
- Молочная кислота

Все модификаторы брались в количестве 0,1% от массы полилактида. Синтез проводился в растворе хлороформа с использованием катализатора – октоата олова, в течение двух часов. Поликондесация сопровождается накоплением воды, что негативно сказывается на протекании процесса. Хлороформ и вода образуют азеотропную смесь, поэтому синтез проводился с непрерывным отводом растворителя (азеотропной смеси вода-хлороформ) из зоны реакции.

Установка для проведения синтеза представлена на рисунке 10.

- Синтез 1

Сополимеризация полилактида и щавелевой кислоты.

*Условия синтеза*

Масса полимера: 0,83 г

Масса щавелевой кислоты: 0,0011 г (около 0,1% от массы полимера)

Катализатор: октоат олова

Объем хлороформа: 50 мл

Время синтеза: 2 часа

Часть продукта образовалась в виде осадка. Продукт, оставшийся в растворителе переосадили этиловым спиртом.

- Синтез 2

Соополимеризация полилактида и винной кислоты

*Условия синтеза*

Масса полимера: 0,83 г

Масса винной кислоты: 0,0019 г (около 0,1% от массы полимера)

Катализатор: октоат олова

Объем хлороформа: 50 мл

Время синтеза: 2 часа

Основная часть продукта образовалась в виде осадка. Продукт, оставшийся в растворителе переосадили в этиловом спирте.

- Синтез 3

Соополимеризация полилактида и лимонной кислоты

*Условия синтеза*

Масса полимера: 0,82 г

Масса лимонной кислоты: 0,0009 г (около 0,1% от массы полимера)

Катализатор: октоат олова

Объем хлороформа: 50 мл

Время синтеза: 2 часа

Основная часть продукта образовалась в виде осадка. Продукт, оставшийся в растворителе переосадили в этиловом спирте.

- Синтез 4

Соополимеризация полилактида и полипропиленгликоля

*Условия синтеза*

Масса полимера: 0,8019 г

Масса полипропиленгликоля: 0,0008 г (около 0,1% от массы полимера)

Катализатор: октоат олова

Объем хлороформа: 50 мл

Время синтеза: 2 часа

Продукт, оставшийся в растворителе переосадили в этиловом спирте.

- Синтез 5

Сополимеризация полилактида и этиленгликоля

*Условия синтеза*

Масса полимера: 1,24 г

Масса этиленгликоля: 0,00124 г (около 0,1% от массы полимера)

Катализатор: октоат олова

Объем хлороформа: 50 мл

Время синтеза: 2 часа

Продукт переосадили в этиловом спирте.

- Синтез 6

Соополимеризация полилактида и гликолевой кислоты

*Условия синтеза*

Масса полимера: 1,15 г

Масса гликолевой кислоты: 0,0015 г (около 0,1% от массы полимера)

Катализатор: октоат олова

Объем хлороформа: 50 мл

Время синтеза: 2 часа

Продукт пересадили в этиловом спирте.

- Синтез 7

Соополимеризация полилактида и молочной кислоты

*Условия синтеза*

Масса полимера: 1,4100 г

Масса молочной кислоты: 0,0014 г (около 0,1% от массы полимера)

Катализатор: октоат олова

Объем хлороформа: 50 мл

Время синтеза: 2 часа

Продукт пересадили в этиловом спирте.

Далее была поставлена задача определить влияние концентрации модификатора на увеличение молекулярной массы полилактида

Модификация представляла собой реакцию поликонденсации полилактида со следующими соединениями:

- Этиленгликоль
- Лимонная кислота
- Полипропиленгликоль
- Гликолевая кислота

Все модификаторы брались в количестве от 0,5% до 2% от массы полилактида. Синтез проводился в растворе хлороформа с использованием катализатора – октоата олова, в течение двух часов в растворе хлороформа. Поликонденсация сопровождается накоплением воды, что негативно

сказывается на протекании процесса. Хлороформ и вода образуют азеотропную смесь, поэтому синтез проводился с непрерывным отводом растворителя (азеотропной смеси вода-хлороформ) из зоны реакции.

Установка для проведения синтеза представлена на рисунке 10.

Затем мы подобрали мы выяснили влияние концентрации катализатора на увеличение молекулярной массы полилактида

Модификация представляла собой реакцию поликонденсации полилактида со следующими соединениями:

- Этиленгликоль
- Лимонная кислота

Все модификаторы брались в количестве 0,1% от массы полилактида. Синтез проводился в растворе хлороформа с использованием катализатора – октоата олова, в течение двух часов в растворе хлороформа. Катализатор брали в количестве 0,1..2% от массы полимера. Поликонденсация сопровождается накоплением воды, что негативно сказывается на протекании процесса. Хлороформ и вода образуют азеотропную смесь, поэтому синтез проводился с непрерывным отводом растворителя (азеотропной смеси вода-хлороформ) из зоны реакции.

Установка для проведения синтеза представлена на рисунке 8

## **2. Определение молекулярной массы полученных образцов полимера проводили вискозиметрическим методом.**

Для определения вязкостей был использован капиллярный вискозиметр с диаметром капилляра 0,31 мм.

Молекулярная масса вычислялась с помощью уравнения Марка – Хувинка:

$$[\eta] = KM^a$$

Константы К и а равны  $4,7 \cdot 10^{-4}$  и 0,67 соответственно

В таблицах 1-5 представлены рассчитанные вязкости исходного полилактида и полученных образцов с наибольшей молекулярной массой, на основании которых ведется расчет молекулярной массы.

Таблица 1 – Рассчитанные вязкости исходного полилактида

С, г/100 мл	Время, с	$\eta_{отн}$	$\eta_{уд}$	$\eta_{уд}/C$
0,116	665	4,403974	3,403974	29,3446
0,058	296	1,960265	0,960265	16,55629
0,038667	229	1,516556	0,516556	13,35921
0,029	197	1,304636	0,304636	10,50468
0,0232	165	1,092715	0,092715	3,996346

Далее строится график зависимости  $\eta_{уд}/C$  от концентрации (рисунок 9)

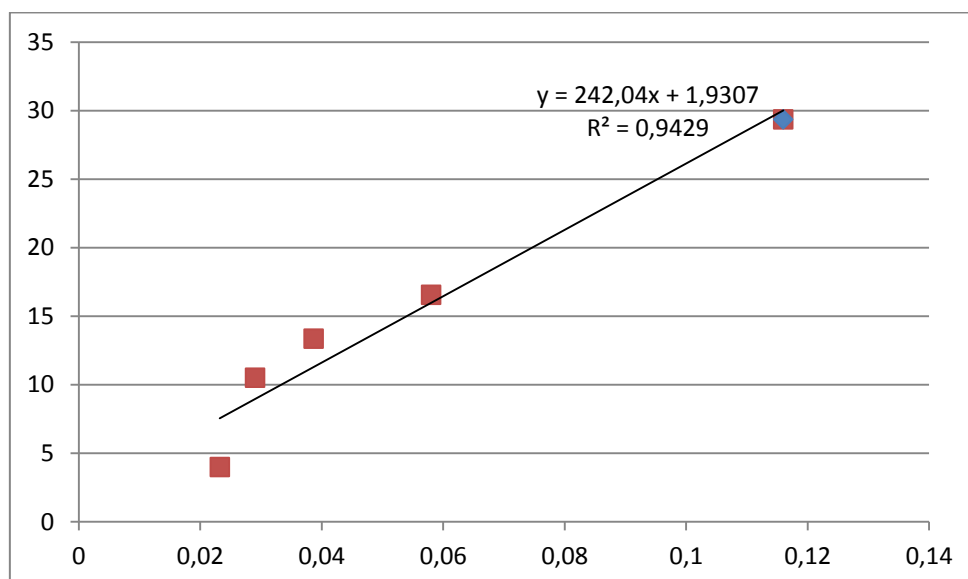


Рисунок 9 – Зависимость  $\eta_{уд}/C$  от концентрации исходного полимера

Отрезок, который отсекает данный график на оси ординат, будет равняться характеристической вязкости полимера.

Далее определяют молекулярную массу полимера по формуле

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

При  $K = 0,00047$ ,  $\alpha = 0,67$ , при температуре 25 °С.

Рассчитанная молекулярная масса оказалась равной 247229 г/моль.

Аналогично определяли молекулярные массы остальных образцов.

Таблица 2 – Рассчитанные вязкости образца полилактида модифицированного щавелевой кислотой

<b>С, г/100 мл</b>	<b>Время, с</b>	<b><math>\eta</math> отн</b>	<b><math>\eta</math> уд</b>	<b><math>\eta</math> уд/С</b>
0,11985	425	2,81457	1,81457	15,14034
0,059925	273	1,807947	0,807947	13,48264
0,03995	210	1,390728	0,390728	9,780437
0,029963	182	1,205298	0,205298	6,851832
0,011985	170	1,125828	0,125828	10,49877

Таблица 3 – Рассчитанные вязкости образца полилактида модифицированного лимонной кислотой

<b>С, г/100 мл</b>	<b>Время, с</b>	<b><math>\eta</math> отн</b>	<b><math>\eta</math> уд</b>	<b><math>\eta</math> уд/С</b>
0,0948	329	1,912791	0,912791	9,628594
0,0474	252	1,465116	0,465116	9,81258
0,0316	208	1,209302	0,209302	6,623491
0,0237	188	1,093023	0,093023	3,925032

Таблица 4 – Рассчитанные вязкости образца полилактида модифицированного гликолевой кислотой

<b>С, г/100 мл</b>	<b>Время, с</b>	<b><math>\eta</math> отн</b>	<b><math>\eta</math> уд</b>	<b><math>\eta</math> уд/С</b>
0,101	298	2,483333	1,483333	14,68647
0,0505	225	1,875	0,875	17,32673
0,033667	163	1,358333	0,358333	10,64356
0,02525	138	1,15	0,15	5,940594

Таблица 5 – Рассчитанные вязкости образца полилактида модифицированного молочной кислотой

<b>С, г/100 мл</b>	<b>Время, с</b>	<b><math>\eta</math> отн</b>	<b><math>\eta</math> уд</b>	<b><math>\eta</math> уд/С</b>
0,1122	365	3,041667	2,041667	18,19667
0,0561	232	1,933333	0,933333	16,63696
0,0374	185	1,541667	0,541667	14,48307
0,02805	157	1,308333	0,308333	10,99228
0,014025	132	1,1	0,1	7,130125

#### 4. Обсуждение результатов

Основной задачей работы является увеличение молекулярной массы исходного низкомолекулярного полилактида. Было решено проводить его модификацию низкомолекулярными бифункциональными соединениями. Для этого необходимо подобрать оптимальные условия процесса, выбрать наилучший модификатор и установить при какой концентрации добавленного модификатора и катализатора происходит наибольшее увеличение молекулярной массы.

##### 1. Модификация полилактида

###### 1. Подбор оптимальных условий процесса

Процесс проводили двумя способами:

1. Модификация в расплаве полимера при температуре 180-200°C, при атмосферном давлении и постоянном перемешивании, в течение трех часов. Реакция протекала в инертной атмосфере.
2. Модификация в растворе с азеотропной отгонкой воды проводилась при температуре от 40-60°C, в инертной атмосфере азота, в качестве растворителя использовался хлороформ, катализатор процесса – октоат олова (0,1% масс).

В качестве модификатора брали этиленгликоль. В первом случае концентрация модификатора составила 3..10% от массы полилактида, во втором случае 0,1..5%.

В таблице 6 представлены результаты подбора оптимальных условий процесса и наиболее удачных синтезов из серии опытов.

Таблица 6 – Результаты синтеза

Способ получения	Растворимость	Внешний вид	Молекулярная масса (у.е)
1 (T=180°C M(эГ)=5%)	Хлороформ (р) Этилацетат (чр)	Порошкообразная масса светло-бежевого цвета	180 000 – 190 000
2 (T=50°C, M(эГ)= 0,1%)	Хлороформ (р) Этилацетат (чр)	Порошкообразная масса белого цвета	280 000 – 300 000



Продолжение табл. 6

Способ получения	Растворимость	Внешний вид	Молекулярная масса (у.е)
*	Хлороформ (р) Этилацетат (р)	Гранулы белого цвета	180 000-200 000

\* Исходный полимер (для сравнения)

При проведении процесса в условиях первого опыта, полилактид не только не модифицировался, но и разрушился. В случае же проведения процесса в растворе изменились внешний вид полимера и его молекулярная масса. Это говорит о том, что произошла «сшивка» полимера и этиленгликоля.

Таким образом, в процессе работы установлено, что модификация полилактида в растворе с использованием катализатора позволяет получить образцы с наибольшей молекулярной массой, а так же использование катализатора позволяет снизить температуру и время синтеза.

## 2. Подбор наилучшего модификатора

Все модификаторы брались в количестве 0,1% от массы полилактида. Синтез проводился в растворе хлороформа с использованием катализатора – октоата олова, в течение двух часов при температуре кипения азеотропной смеси хлороформ-вода.

Результаты опытов представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Обработка результатов эксперимента

№ синтеза, модификатор	Растворимость в хлороформе	Молекулярная масса, г/моль
Исходный полимер	Растворяется	180000-200000
1, Щавелевая к-та	Растворяется	400000-550000
2, Винная к-та	Растворяется	400000-500000
3, Лимонная к-та	Растворяется	600000-700000
4, Полипропиленгликоль	Растворяется	600000-700000
5, Этиленгликоль	Растворяется	200000-300000
6, Гликолевая к-та	Растворяется	900000-1000000
7, Молочная к-та	Растворяется	700000-800000

Эксперимент показал, что все вышеописанные способы сополимеризации приводят к увеличению молекулярной массы исходного полилактида. Наибольшее увеличение молекулярной массы достигалось при поликонденсации полимера с щавелевой, лимонной, гликолевой, молочной кислотами и полипропиленгликолем.

### 3. Подбор концентрации модификатора

#### 1) Модификация лимонной кислотой

Была проведена серия опытов, где модификатор брали в количестве 1%, 0,1%, 0,05% от массы полилактида

Результаты представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Модификация полилактида лимонной кислотой

Концентрация лимонной кислоты(% масс)	Растворимость в хлороформе	Вид пленки	Молекулярная масса (а.е.м.)
1	+	Хрупкая пленка белого цвета	550000-600000
0,1	+	Эластичная пленка белого цвета	750000-820000
0,05	+	Бесцветная эластичная пленка	900000-980000
0	+	-	200000-260000

Зависимость молекулярной массы от концентрации модификатора представлена на рисунке 10.

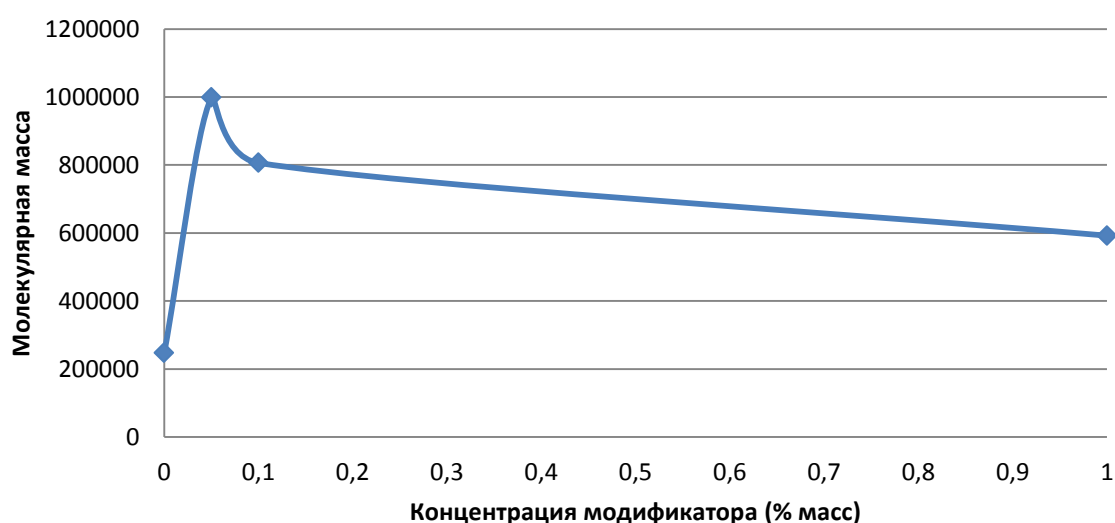


Рисунок 10 – Зависимость молекулярной массы от концентрации лимонной кислоты

## 2) Модификация полипропиленгликолем

Модификатор брали в количестве 1%, 0,1%, 0,05% от массы полилактида.

Результаты представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Модификация полилактида полипропиленгликолем

Концентрация полипропиленгликоля(% масс)	Растворимость в хлороформе	Вид пленки	Молекулярная масса (а.е.м.)
1	+	Хрупкая пленка белого цвета	550000-600000
0,1	+	Эластичная пленка белого цвета	600000-680000
0,05	+	Бесцветная эластичная пленка	780000-810000
0	+	-	200000-260000

Зависимость молекулярной массы от концентрации модификатора представлена на рисунке 11.

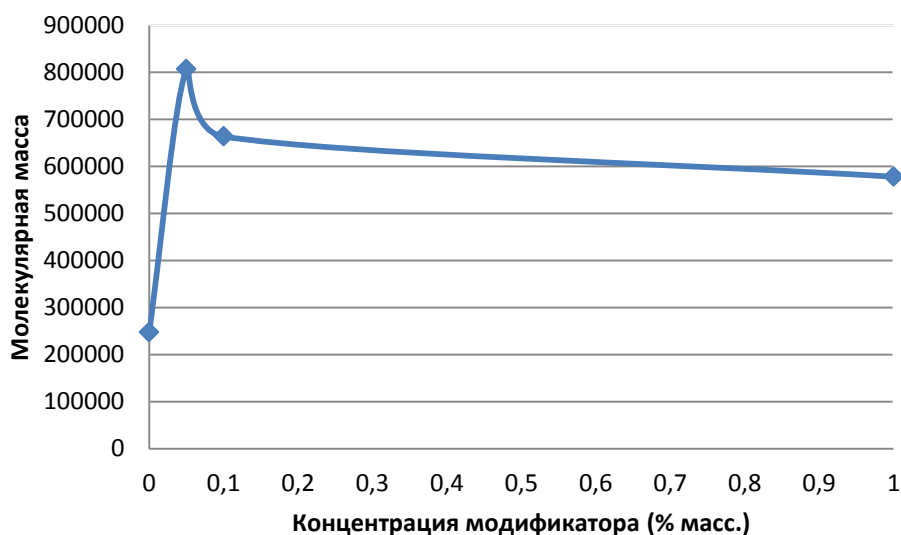


Рисунок 11 – Зависимость молекулярной массы от концентрации полипропиленгликоля

## 3) Модификация гликолевой кислотой

Модификатор брали в количестве 1,5%, 1%, 0,1% от массы полилактида.

Таблица 10 – Модификация полилактида гликолевой кислотой

Концентрация полипропиленгликоля(% масс)	Растворимость в хлороформе	Вид пленки	Молекулярная масса (а.е.м.)
1,5	+	Эластичная б/ц пленка	600000-650000
1	+	Эластичная б/ц пленка а	800000-900000
0,1	+	Эластичная б/ц пленка	900000-1000000
0	+	-	200000-260000

Зависимость молекулярной массы от концентрации модификатора представлена на рисунке 11.

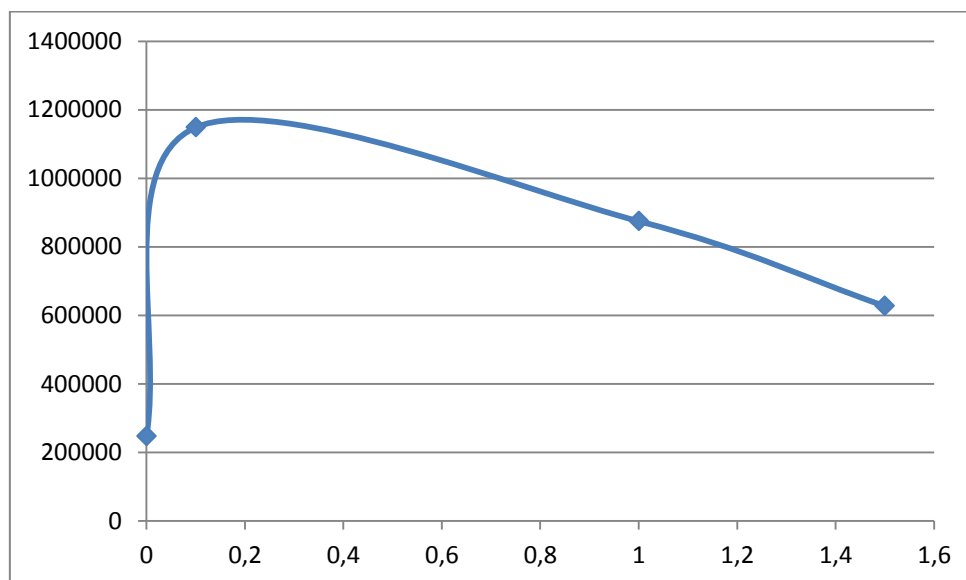


Рисунок 11 – Зависимость молекулярной массы от концентрации гликолевой кислоты

#### 4) Модификация этиленгликолем

Модификатор брали в количестве 5%, 1%, 0,1% от массы полилатида.

Результаты представлены в таблице 11

Таблица 11 – Модификация полилактида этиленгликолем

Концентрация этиленгликоля (% масс)	Растворимость в хлороформе	Вид пленки	Молекулярная масса (а.е.м.)
5	+	Хрупкая пленка белого цвета	200000-270000
1	+	Хрупкая пленка белого цвета	240000-280000
0,1	+	Белая эластичная пленка	250000-290000
0	+	-	200000-260000

Зависимость молекулярной массы от концентрации модификатора представлена на рисунке 13.

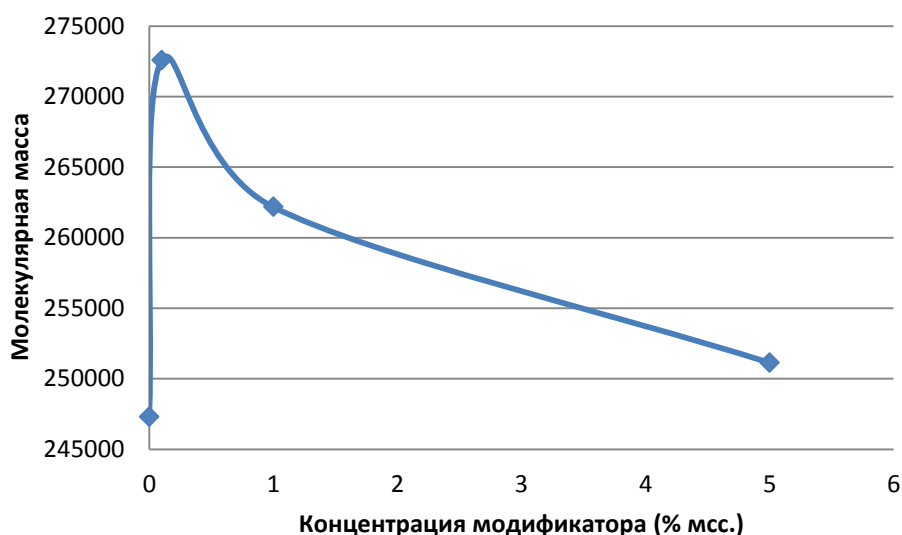


Рисунок 13 – Зависимость молекулярной массы от концентрации этиленгликоля

Из построенных графиков видно, что наибольшее увеличение молекулярной массы достигается при добавлении малого количества модификатора. Это можно объяснить тем, что при малых концентрациях в процессе поликонденсации образуется меньше разветвленного полимера

### 3. Подбор оптимальной концентрации катализатора

#### 1. Модификация лимонной кислотой

Была проведена серия опытов, модификатор брали в количестве 0,1% от массы полилактида, катализатор – 0,1..2% от массы полилактида.

Результаты представлены в таблице 12

Таблица 12 – Модификация полилактида лимонной кислотой

Концентрация катализатора (октоат олова, % масс)	Растворимость в хлороформе	Вид пленки	Молекулярная масса (а.е.м.)
2	+	Хрупкая пленка белого цвета	450000-500000
1,5	+	Бесцветная эластичная пленка	900000-1000000
1	+	Бесцветная эластичная пленка	840000-900000
0,1	+	Бесцветная эластичная пленка	790000-820000
0	+	-	200000-260000

Зависимость молекулярной массы от концентрации катализатора представлена на рисунке 14.

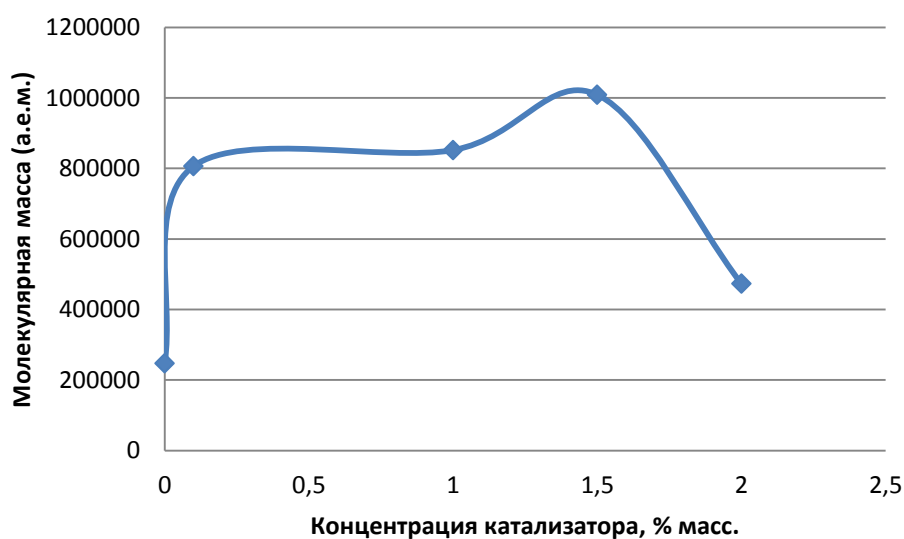


Рисунок 14 – Зависимость молекулярной массы полимера модифицированного лимонной кислотой от концентрации катализатора (октоата олова)

## 2. Модификация этиленгликолем

Была проведена серия опытов, модификатор брали в количестве 0,1% от массы полилактида, катализатор – 0,1..2% от массы полилактида.

Результаты представлены в таблице 13

Таблица 13 – Модификация полилактида этиленгликолем

Концентрация катализатора (октоат олова, % масс)	Растворимость в хлороформе	Вид пленки	Молекулярная масса (а.е.м.)
2	+	Эластичная пленка белого цвета	600000-700000
1,5	+	Эластичная пленка белого цвета	900000-950000
1	+	Бесцветная эластичная пленка	400000-500000
0,1	+	Бесцветная эластичная пленка	250000-300000
0	+	-	200000-260000

Зависимость молекулярной массы от концентрации катализатора представлена на рисунке 15.



Рисунок 15 –Зависимость молекулярной массы полимера модифицированного этиленгликолем от концентрации катализатора (октоата олова)

Из графика видно, что наибольшая молекулярная масса достигается при концентрации катализатора 1,5 % от массы полимера.

#### 4. ИК-спектры полученных образцов

Для установления того, прошел ли процесс модификации были сняты ИК-спектры полученных образцов. В качестве модификатора использовали лимонную кислоту в концентрации 0,1% от массы полимера.

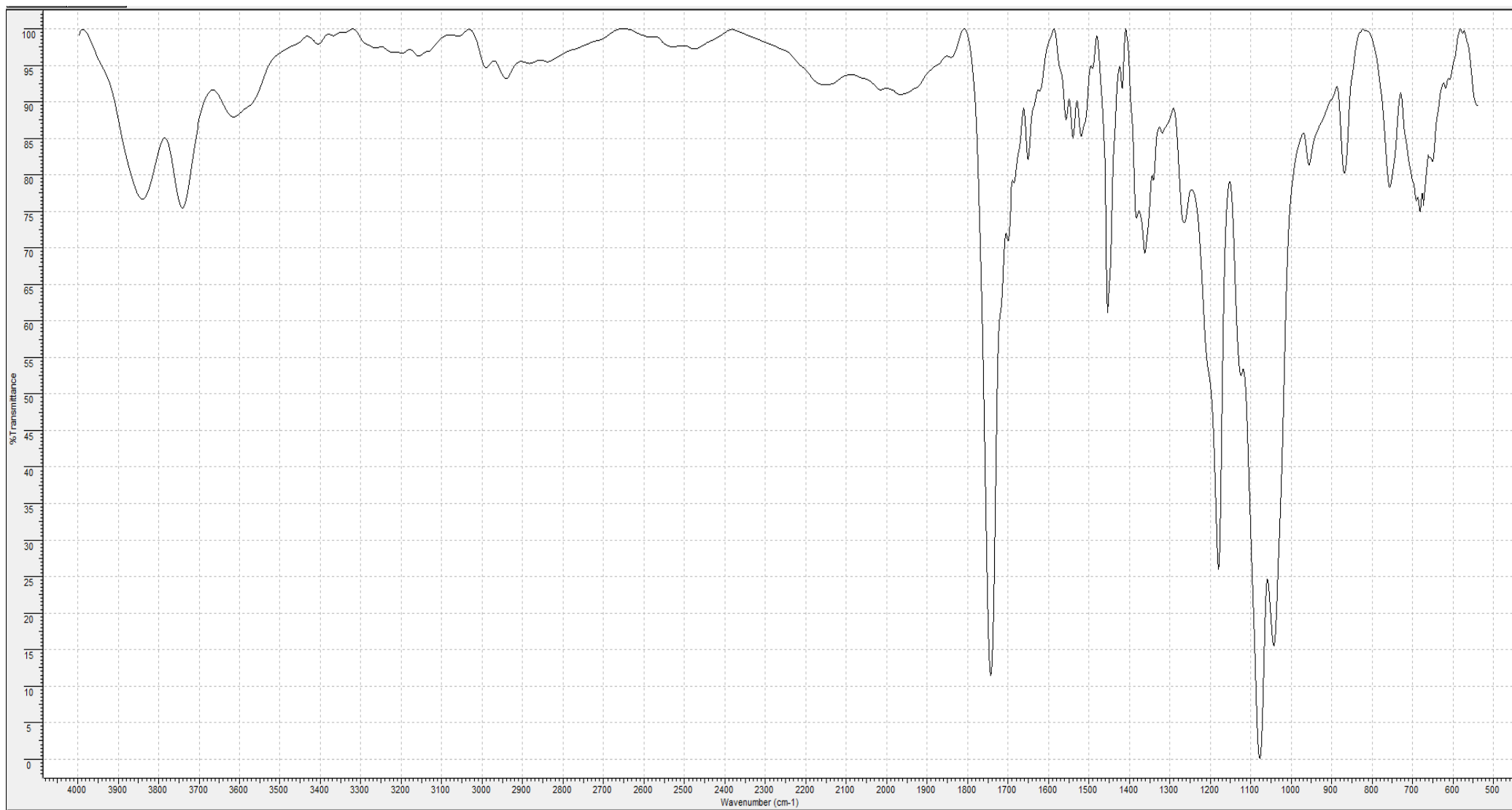


Рисунок 16 - ИК-спектр исходного полилактида



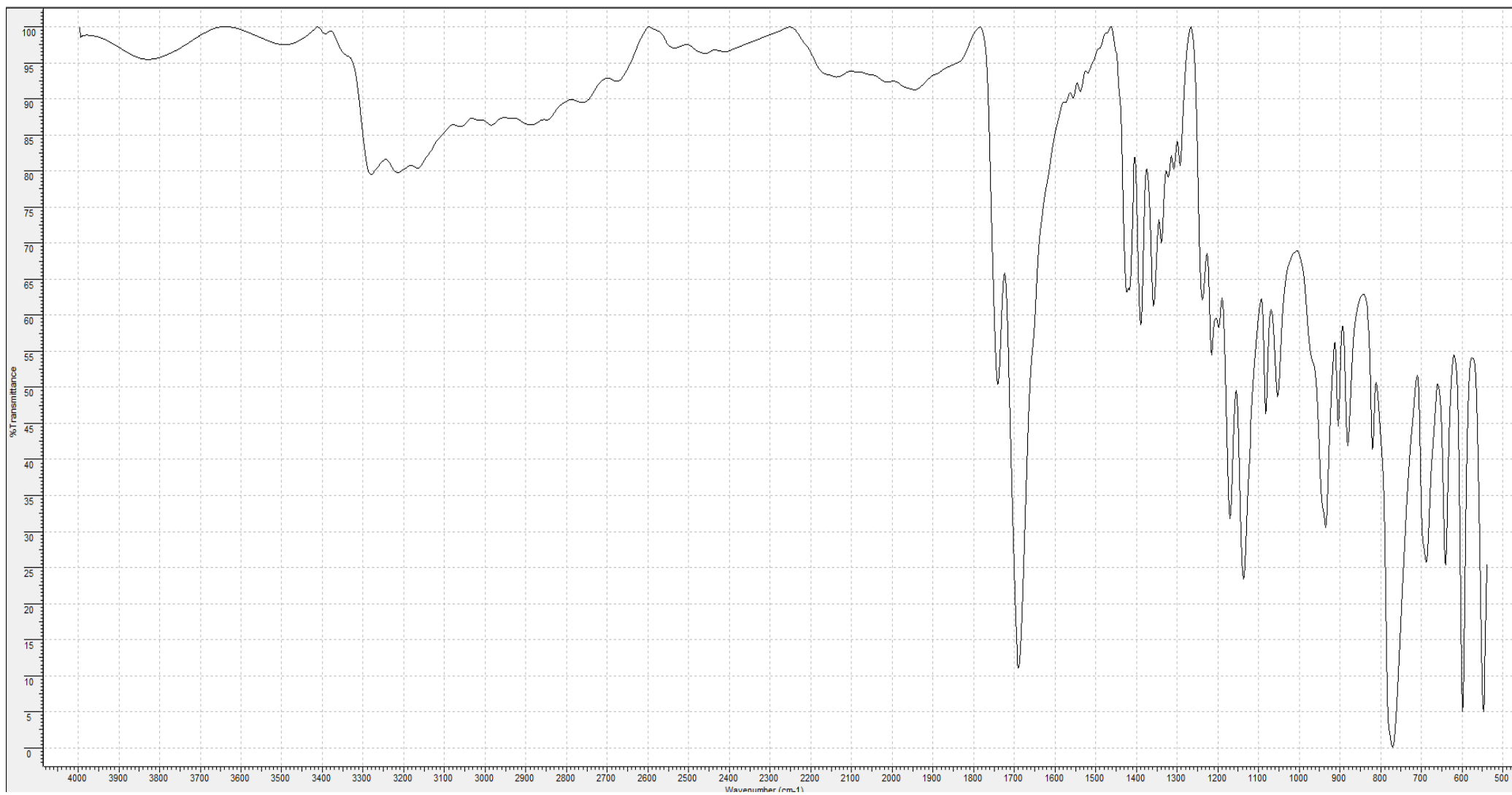


Рисунок 17 – ИК-спектр лимонной кислоты

На рисунке 18 изображен ИК-спектр образца с концентрацией лимонной кислоты 0,1% от массы полимера и концентрацией катализатора 2%.

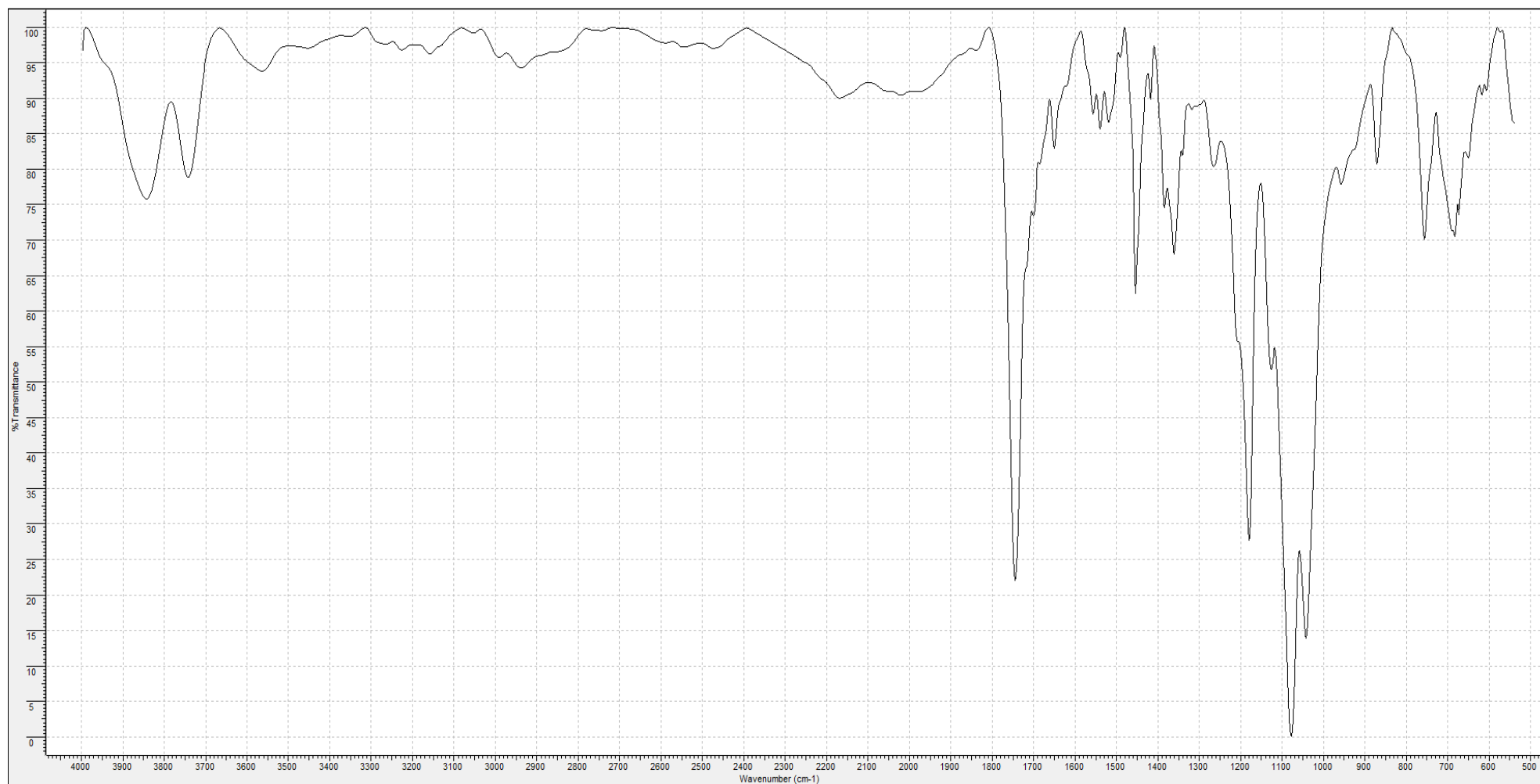


Рисунок 18 – ИК-спектр образца с концентрацией катализатора 2% от массы полимера

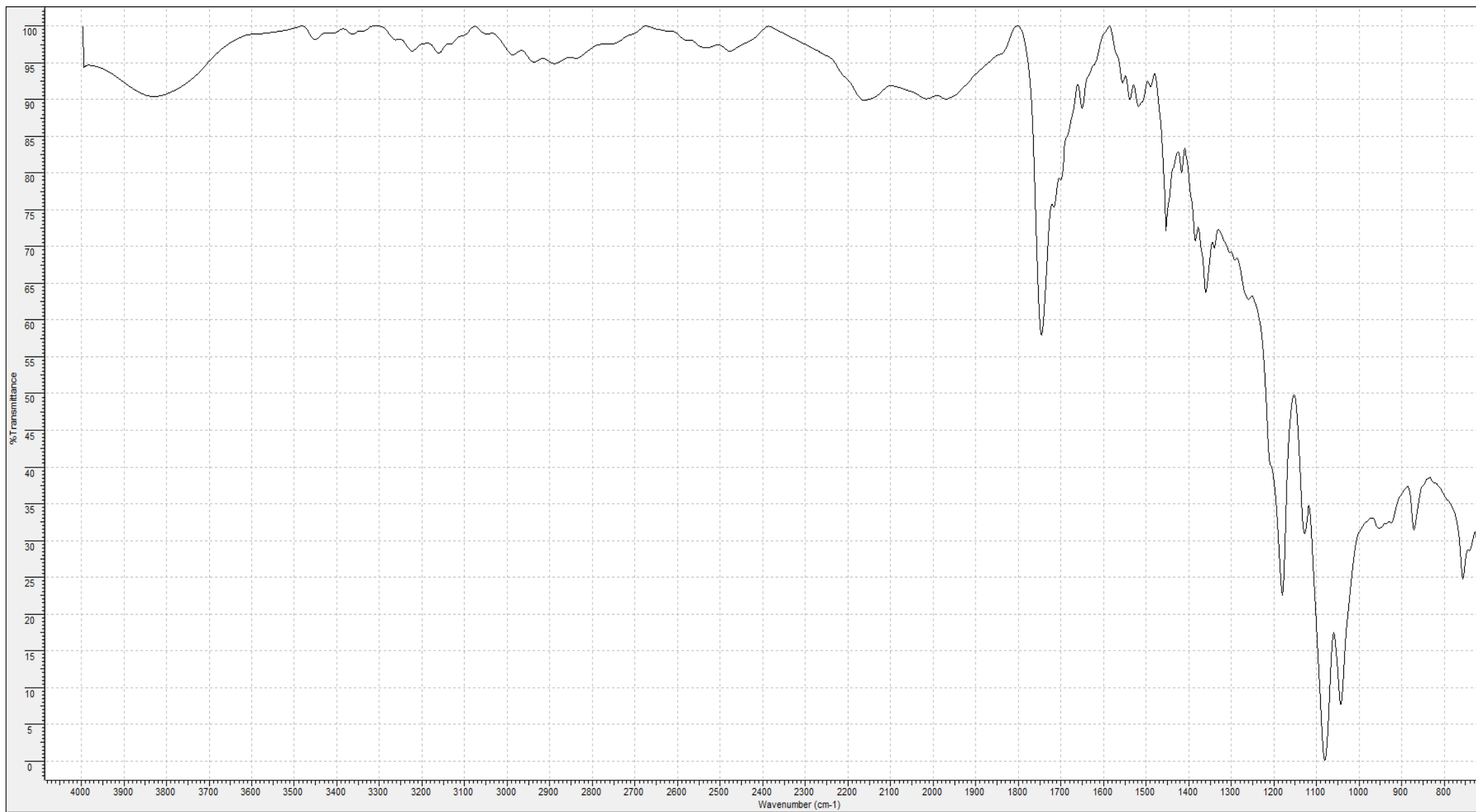


Рисунок 19 – ИК-спектр образца с концентрацией катализатора 1,5% от массы полимера

На рисунке 20 изображен ИК-спектр образца с концентрацией катализатора 1% от массы полимера.

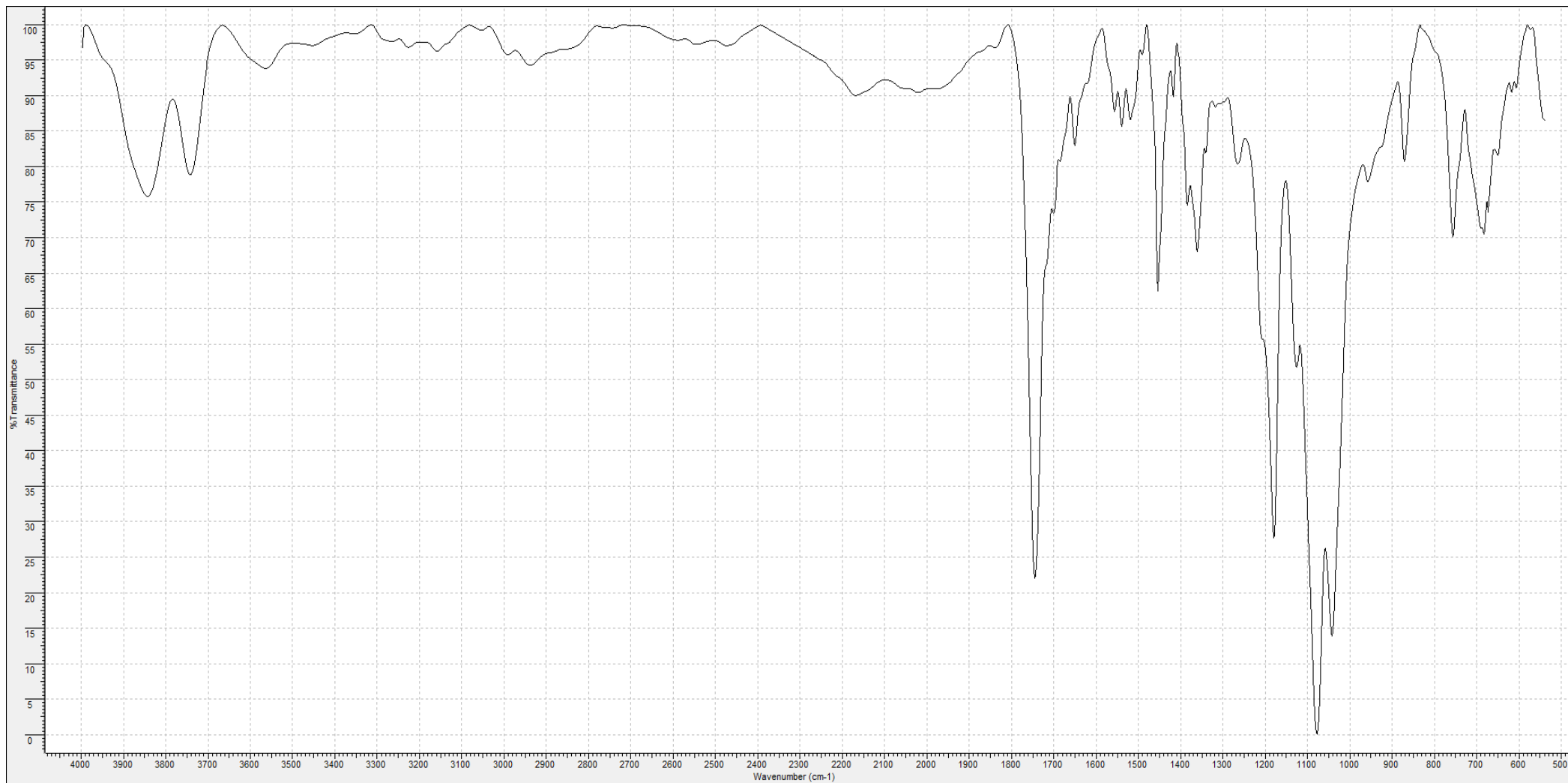


Рисунок 20 – ИК-спектр образца с концентрацией катализатора 1% от массы полимера

Из полученных спектров видно, что при добавлении бифункциональных соединений проходит модификация полилактида. Об этом можно судить по уменьшению интенсивности полос поглощения карбоксильной группы ( $1750\text{ см}^{-1}$ ) и увеличению интенсивности полос поглощения С-О-С группы ( $1100\text{ см}^{-1}$ ). Это говорит о том, что проходит процесс поликонденсации, между модификатором и полимером и полимерная цепочка увеличивается. Наиболее полно процесс модификации протекает при добавлении катализатора (октоата олова) в концентрации 1,5% от массы полимера.

### **Выводы**

На основании проделанной работы можно сделать следующие выводы.

1. Наилучшим образом модификация полимера протекает в растворе с азеотропной отгонкой воды. Этот способ проведения процесса позволяет отвести образующуюся в системе воду, а низкие температуры не позволяют полимеру деструктурироваться.

2. Эксперимент показал, что лучшими модификаторами полилактида являются молочная, гликолевая, лимонная кислоты и полипропиленгликоль. Так же было определено, что при добавлении малых концентраций модификатора молекулярная масса полученного модифицированного полимера возрастает. Это можно объяснить тем, что при добавлении малого количества бифункционального соединения в системе образуется незначительное количество, что облегчает ее удаление из зоны реакции и протекание процесса модификации. Наиболее оптимальная концентрация модифицирующего соединения при проведении процесса – 0,05% от массы полимера.

3. Оптимальная концентрация катализатора равна 1,5% от массы исходного полилактида. При такой концентрации реакция образования модифицирования полимера идет быстрее обратной реакции разложения.

## **Заключение**

В данной работе был разработан процесс модификации полилактида бифункциональными соединениями. В процессе работы были подобраны условия модификации, наилучший модификатор и его концентрация, концентрация катализатора. Сняты ИК-спектры полученных образцов для установления полноты протекания процесса модификации. Проведено измерение молекулярной массы полученных образцов.

На основании полученных спектров и проведенных анализов, было установлено, что наилучшим образом модификация протекает в растворе полимера с азеотропной отгонкой воды. Лучшими модификаторами полилактида являются молочная, гликолевая, лимонная кислоты и полипропиленгликоль. В процессе работы было определено, что при снижении концентрации модификатора молекулярная масса полученного модифицированного полимера возрастает. Это можно объяснить тем, что при добавлении малого количества бифункционального соединения в системе образуется незначительное количество, что облегчает ее удаление из зоны реакции и протекание процесса модификации. Наиболее оптимальная концентрация модифицирующего соединения при проведении процесса – 0,05% от массы полимера. Так же в процессе работы установлена оптимальная концентрация катализатора (октоата олова). Для получения высокомолекулярного модифицированного полимера необходимая концентрация катализатора равна 1,5% от массы исходного полилактида. При такой концентрации реакция образования модифицированного полимера идет быстрее обратной реакции разложения.

### Список публикаций

1. В.Т. Новиков, А.С. Князев, А.С. Князев, Е.П. Фитерер, Ю.Е. Похарукова, М.А. Чудинова, Е.В. Вихарева. Модификация эмульсионного поливинилацетата для клеевых и лакокрасочных материалов // ООО Пэйнт-Медиа. Лакокрасочные материалы и их применение, 2015 – Т. 55. - № 3. – с. 43-45.
2. М.А. Чудинова. Способы получения высокомолекулярного полилактида. // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVI Международной научно- практической конференции студентов и молодых ученых посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва: в 2 т., Томск, 25-29 мая 2015. - Томск: ТПУ, 2015 - Т. 2 - С. 317-318
3. М.А. Чудинова. Синтез высокомолекулярного полилактида. // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVI Международной научно- практической конференции студентов и молодых ученых посвященной 120-летию Томского политехнического университета., Томск, 17-20 мая 2016. - Томск: ТПУ, 2016 - Т. 1 - С. 575-576

## Список источников

1. Smith R. Biodegradable polymers for industrial applications. Woodhead Publishing Limited, CRC Press, 2005. - 516 p.
2. Марычев С.Н., Калинин Б.А. Полимеры в медицине: Учеб. пособие / Владим. гос. ун-т; Владимир, 2001. –68 с
3. Волова Т. Г. Материалы для медицины, клеточной и тканевой инженерии [Электронный ресурс]: электрон. учеб. пособие / Т. Г. Волова, Е. И. Шишацкая, П. В. Миронов. – Электрон.дан. (6 Мб). – Красноярск: ИПК СФУ, 2009. – 262 с.
4. Буттери Л. Введение в инжиниринг тканей / Л. Буттери, Э. Бишон // Биоматериалы, искусственные органы и инжиниринг тканей / Л. Хенч, Д. Джонс. – М.: Техносфера, 2007. – С. 214–222.
5. Штильман, М. И. Полимеры медико-биологического назначения / М. И. Штильман. – М. : ИКЦ «Академкнига», 2006. – 400 с.
6. X. Lin, W. Bo, G. Yang, M. Gauthier Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications/ Biomedical Science, Engineering and Technology, 2012. – 247-282 p. ISBN 978-953-307-471-9
7. Балов А., Ашпина О. Мировой рынок биополимеров // The Chemical Journal. - 2012 – 48-53 с.
8. Li Shen, Juliane Haufe, Martin K. Patel. Product overview and market projection of emerging bio-based plastics. Universiteit Utrecht, 2009. – 227p
9. ГОСТ 24888-81. Пластмассы, полимеры и синтетические смолы. Химические наименования, термины и определения.
10. Ровкина Н. М., Ляпков А. А., Лабораторный практикум по химии и технологии полимеров. Часть 1. Основные методы получения полимеров: Учебное пособие – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2007 – 132 с.



11. Соколов Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. – М.: Химия, 1979. – 264 с.
12. Зуев В.В., Успенская М.В., Олехнович А.О. Физика и химия полимеров. Учеб. пособие. – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2010. – 45 с.
13. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. – М.: «Химия», 1964. – 789 с.
14. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. Изд.2. – М.: «Химия», 1968. – 536 с.
15. Кабанов В.А. Энциклопедия полимеров. Т.2. – М.: «Советская энциклопедия», 1974. – 1018 с.
16. Biodegradable polymers [Electronic resource.] Access mode: <https://ru.wikipedia.org/>. Title screen.
17. L. Averous, E. Pollet. Biodegradable Polymers. Environmental Silicate Nano-Biocomposites, Green Energy and Technology, DOI: 10.1007/978-1-4471-4108-2\_2, 2012. – 27 p
18. Rafael Auras Polylactic acid : synthesis, structures, properties, processing, and applications/ Includes index. ISBN 978-0-470-29366-9 (cloth)
19. K. Madhavan Nampoothiri, Nimisha Rajendran Nair, Rojan Pappy John. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. Bioresource Technology 101(22):8493-501. Nov. 2010
20. Milena S. Lopes, Andre L. Jardini, Rubens M. Filho. Synthesis and Characterizations of Poly (Lactic Acid) by Ring-Opening Polymerization for Biomedical Applications. Includes index. ISBN 978-88-95608-29-7
21. David E. Henton, Patrick Gruber, Jim Lunt, and Jed Randall. Polylactic Acid Technology ISBN 978-0-470-29366-9
22. Ling Fang, Rongrong Qi, Linbo Liu, Gongwen Juan, Suangwu Huang. «Synthesis of Poly(L-lactide) via Solvothermal Method» Hindawi Publishing Corporation International Journal of Polymer Science Article ID 929732, 7 pages, 2009

- 23.R. Bhardwaj and A. K. Mohanty, «Advances in the properties of polylactide based materials: a review» Journal of Biobase Materials & Bioenergy, vol. 1, no. 2, p. 191, 2007.
- 24.Rahul M. Rasal, Amol V. Janorkarc, Douglas E. Hirt, Poly(lactic acid) modifications Progress in Polymer Science. ISBN 0079-6700
- 25.Tizazu Mekonnen, Paolo Mussone, a Hamdy Khalilb and David Bressler. Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications. Journal of Materials Chemistry A. Issue 43, 2013 DOI:10.1039/C3TA12555F
- 26.RU 2165942 МПК 5 C08G62/06, C08G63/08 опубл. 27.04.2001.
- 27.US 2005/0192377 A1 C08K3/34, опубл.01.09.2005.
- 28.US 005084553 A C08G63/06, C09D167/04, опубл. 31.10.90
- 29.GB804117 AC07C69/68C07C255/00, опубл. 5.11.1958
- 30.WO 2012007379 A1 CA2802147A1, CN103003261A опубл. 19.01.12
- 31.Бондалетова Л.И., Сутягин В.М. Вискозиметрический метод определения молекулярной массы: Методическое пособие по выполнению лабораторных работ - Томск: Изд. ТПУ, 2003 - 12 с
- 32.Gustavo M. Silva, Ivana L. M. Ferreira, Marcia C. Delpech, Marcos A. S. Cost «Viscosimetric Study of Copolymer Based on 1,3-Butadiene and 1-Octene in Toluene and Hexane» <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2013.064>
- 33.Тагер А.А. Физико-химия полимеров. Издание 4-е, переработанное и дополненное, - М.: Научный мир, 1978. – 544 с.
- 34.Silva, G. M.; Coutinho, F. M. B.; Mello, I. L.; Costa, M. A. S. &Junger, D. F. C. – Polymes, 21, p.311 (2011). [http:// dx.doi.org/10.1590/S0104-14282011005000059](http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282011005000059)
- 35.Mello, I. L.; Delpech, M. C.; Coutinho, F. M. B.; Albino, F. F. M. – J. Braz. Chem. Soc., 17, p.194 (2006). <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532006000100028>

36. Mello, I. L.; Delpech, M. C.; Coutinho, F. M. B.; Albino, F. F. M. & Santos, S. M. – Polym. Bull., 55, p.115 (2005).  
<http://dx.doi.org/10.1007/s00289-005-0420-3>
37. Васильев А. В., Гриненко Е. В., Щукин А. О., Федулина Т. Г. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: Учебное пособие. – СПб.:СПбГЛТА, 2007. – 54 с.
38. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия: Пер.с англ. – М: Мир, 1982. – 328 с.
39. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений: Пер. с англ. – М.: Мир, 1977. – 590 с.
40. Полилактид. [Электронный ресурс.] Режим доступа:  
<https://ru.wikipedia.org/>. Загл. с экрана
41. ГОСТ 908-2004. Кислоталимонная моногидрат пищевая. Технические условия.
42. ГОСТ 19710-83. Этиленгликоль. Технические условия.
43. Полипропиленгликоль. [Электронный ресурс.] Режим доступа:  
<https://ru.wikipedia.org/>. Загл. с экрана
44. ГОСТ 22180-76 Реактивы. Кислота щавелевая. Технические условия
45. ГОСТ 5817-77. Реактивы. Кислота винная. Технические условия.
46. Гликолевая кислота. [Электронный ресурс.] Режим доступа:  
<https://ru.wikipedia.org/>. Загл. с экрана
47. ГОСТ 490-2006.. Добавки пищевые. Кислота молочная E270. Технические условия.
48. 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.

- 49.ГОСТ 12.1.007-76. ССБТ. Вредные вещества общие требования безопасности
- 50.ГОСТ 20015-88. Государственный стандарт союза ССР. Хлороформ. Технические условия
- 51.ГОСТ 20015-88. Государственный стандарт союза ССР. Хлороформ. Технические условия
- 52.СНиП 23 – 05 – 95. Естественное и искусственное освещение.
- 53.СанПиН 2.2.4.548 – 96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений
- 54.ГОСТ 12.1.009 – 76. Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Термины и определения

## Приложение А. Английская часть

(обязательное)

Introduction

1. Feasibility study

2. Literature Review

2.4 Biodegradable polymers

2.5 Polylactide

2.6 Polylactide synthesis

2.7 Polylactide modification

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4А	Чудинова Мария Андреевна		

Консультант кафедры ИЯПР

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

## Introduction

Biocompatible and biodegradable materials are widely used in the modern medicine as implants, suture materials, in the reconstructive surgery and regenerative medicine for restoring defects of bone and cartilaginous tissues. The practice of application of polymer biocompatible materials allows obtaining the items of less weight, better contact with the body tissues, reduce the risk of implant rejection and avoid surgical reintervention for implant extraction. Also, biodegradable materials are applied in packaging, in order to solve the problem of polymer wastes[1].

Poly lactide, or polylactic acid, is a thermoplastic aliphatic polyester derived from renewable resources.

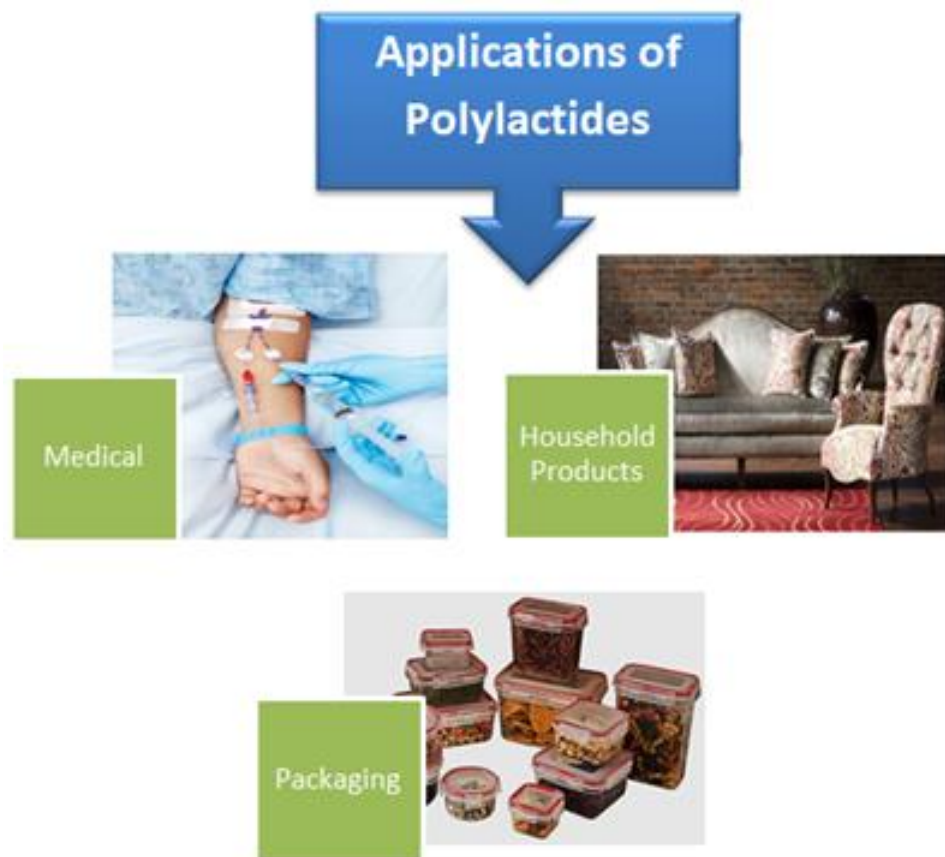


Figure – 1 Polylactide applications

A major chunk of polylactide applications belongs to the healthcare and medical industry. PLA and its injection molded grades are extensively used in the production of temporary orthopedic implants (e.g: screws for fracture fixation) surgical devices : sutures, stents, clips, anchors, screws, controlled drug delivery systems etc. Spunbond polylactide is employed to manufacture hospital garments.

Household products like upholstery, disposable garments, sunshades, nappies, etc. make use of PLA in their manufacture. Polylactide melt spinning grades are used to manufacture non-woven materials. Injection molded grades of PLA are used to produce cutlery, cups, plates and saucers.

## **1. Feasibility study**

The global polylactic acid (PLA) market is expected to reach US\$5.2 bln by 2020 growing at a CAGR of 19.5% from 2013 to 2020.

Asia Pacific will be the fastest growing market at a CAGR of 21.6% during this period, whereas Europe will maintain its lead in terms of revenue till 2020, despite having a comparatively slower growth.

Global demand for biobased and biodegradable plastics will rise 19% pa to 950,000 metric tons, as per RnRMarketResearch.com. Robust growth in demand is expected in virtually all geographic markets, stimulated by consumer preferences for sustainable materials, the increased adoption of bioplastics by plastic processors and compounders, and new product development that expands the range of uses for bioplastics [8].

Despite the rapid increase in demand, bioplastics are still expected to account for less than 1% of the overall plastic resin market in 2022.

The success of the bioplastics industry will ultimately depend on price and performance considerations, and large scale conversion to bioplastics will not occur until price parity with conventional plastic resins is achieved. Starch-based resins and polylactic acid (PLA) will remain the leading bioplastic products through 2017, combining to account for over 60% of demand.



## 2. Biodegradable polymers

According to ASTM standard D-5488-94d and European norm EN 13432, “biodegradable” means “capable of undergoing decomposition into carbon dioxide, methane, water, inorganic compounds, and biomass”.

Biodegradable polymers are a specific type of polymer that break down after its intended purpose to result in natural byproducts such as gases ( $\text{CO}_2, \text{N}_2$ ), water, biomass, and inorganic salts. These polymers are found both naturally and synthetically made, and largely consist of ester, amide, and ether functional groups. Their properties and breakdown mechanism are determined by their exact structure. These polymers are often synthesized by condensation reactions, ring opening polymerization, and metal catalysts. There are vast examples and applications of biodegradable polymers [16].

Different classifications of various biodegradable polymers have been proposed. Proposed to classify the biodegradable polymers according to their synthesis process (Fig.2) [17]:

1. Polymers from biomass such as agro-polymers from agro-resources (e.g., starch or cellulose),
2. Polymers obtained by microbial production such as the polyhydroxyalkanoates (PHAs),
3. Polymers conventionally and chemically synthesized from monomers obtained from agro-resources, e.g., the polylactic acid (PLA)
4. Polymers obtained from fossil resources

Only the first three categories are obtained from renewable resources.

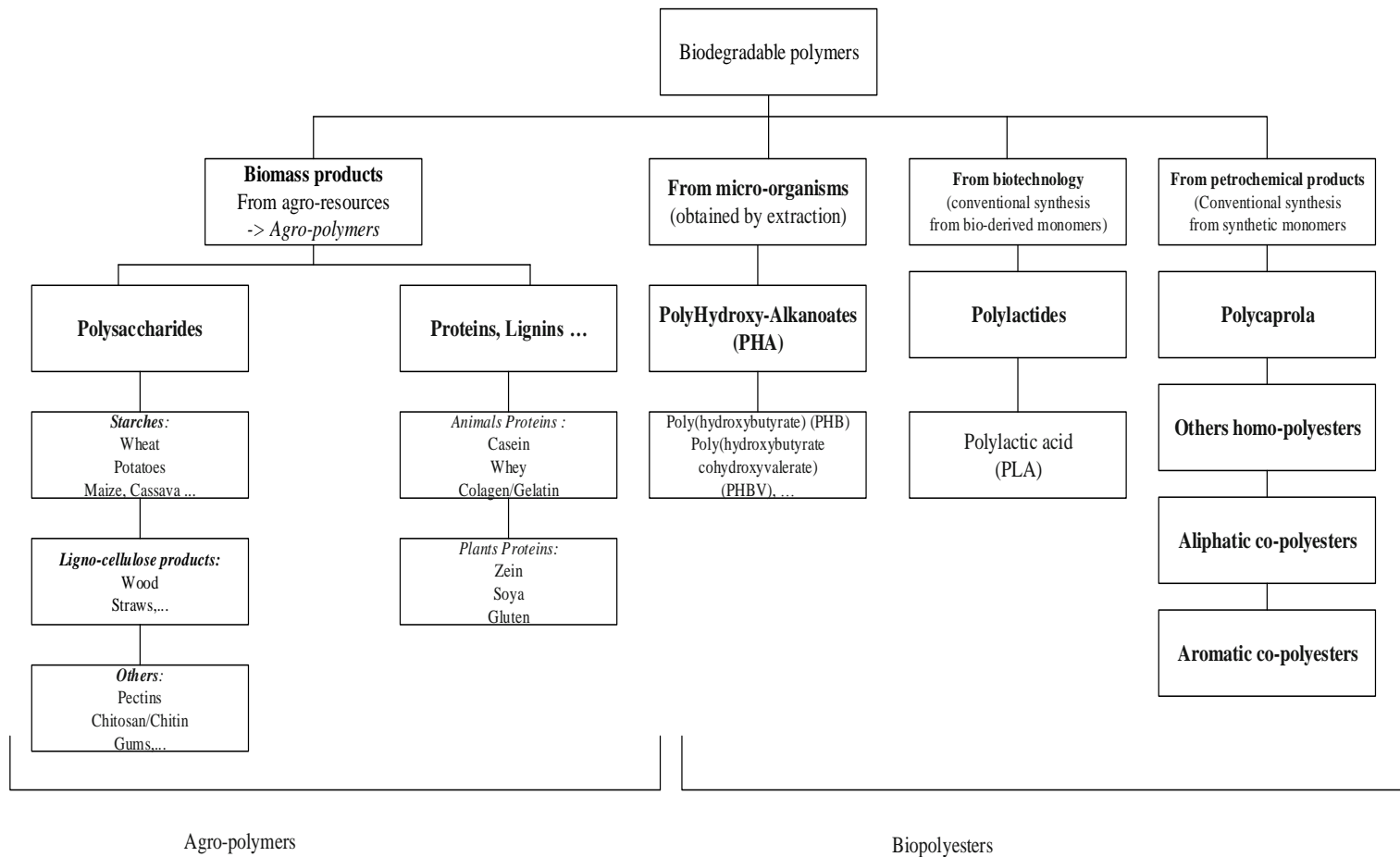


Figure 2 - Classification of the main biodegradable polymers

The potential of biodegradable polymers has been recognized for a long time since they could be an interesting way to overcome the limitation of the petrochemical resources in the future. The fossil fuel and gas could be partially replaced by green agricultural resources, which would also participate in the reduction of CO<sub>2</sub> emissions. However, till now, biodegradable polymers have not found extensive applications in industries to largely replace conventional plastic materials, reasons being their high production costs and sometimes their underperformed properties.

### **3. Polylactide**

Thermoplastic polymers exhibit many properties ideal for use in packaging and other consumer products, such as light weight, low process temperature (compared to metal and glass), variable barrier properties to match end use applications, good printability, heat sealable, and ease of conversion into different forms.

Today, most plastics are derived from non-renewable crude oil and natural gas resources. While some plastics are being recycled and reused, the majority are disposed in landfills due to end-use contamination. Over the past decade, there has been a sustained research interest on compostable polymers derived from renewable sources as one of the solutions to alleviate solid waste disposal problems and to lessen the dependence on petroleum-based plastics

Among numerous kinds of degradable polymers, polylactic acid sometimes called polylactide, an aliphatic polyester and biocompatible thermoplastic, is currently a most promising and popular material.

Polylactic acid or polylactide (PLA) is a biodegradable thermoplastic aliphatic polyester, which monomer is lactic acid.

Properties of PLA depend on the component isomers, processing temperature, annealing time and molecular weight. PLLA has a crystallinity of around 37%, a glass transition temperature between 50–80 °C and a melting temperature between 173–178°C. Because of the stereo regular chain microstructure, optically pure polylactides are semi crystalline [20].

Polylactic acid can be processed like most thermoplastics into fiber and film.

Because it is biodegradable, it can also be employed in the preparation of bioplastic, useful for producing loose-fill packaging, compost bags, food packaging, and disposable tableware.

Poly (esters) based on poly (lactic acid) (PLA), poly-(glycolic acid) (PGA), and their copolymers, poly (lactic acid-co-glycolic acid) (PLGA), are some of the

best defined biomaterials with regard to design and performance in drug release in a controlled manner.

Until the last decade, the main uses of PLA have been limited to medical applications such as implant devices, tissue scaffolds, and internal sutures, because of its high cost, low availability and limited molecular weight.

Recently, new techniques which allow economical production of high molecular weight PLA polymer have broadened its uses. Since PLA is compostable and derived from sustainable sources, it has been viewed as a promising material to reduce the societal solid waste disposal problem. Its low toxicity, along with its environmentally benign characteristics, has made PLA an ideal material for food packaging and for other consumer products.

#### 4. Polylactide synthesis

PLA can be obtained using different routes (Figure 1). In general, there are three methods which can be used to produce high molecular mass PLA of about 100 000. Daltons [20]:

- (a) direct condensation polymerization;
- (b) azeotropic dehydrative condensation
- (c) polymerization through lactide formation, the ring-opening polymerization.

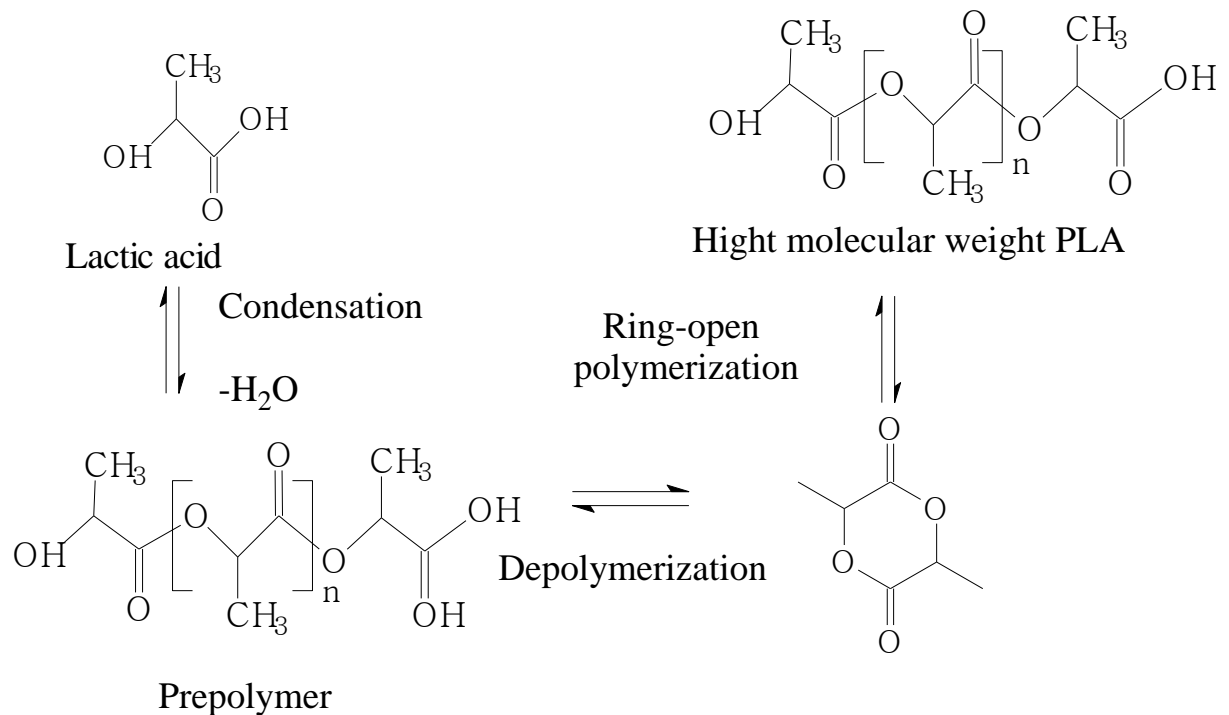


Figure 1 - Scheme of the condensation process

Currently, direct condensation and ring-opening polymerization are the most used production techniques.

The polymerization process of lactic acid is initiated by dehydration of the monomer, which generates a prepolymer chains consisting of oligomers and low molecular weight PLA. This process, starting from lactic acid involves three distinct stages: polycondensation, obtaining lactide and ring-opening polymerization.

1. In the first step, lactic acid was dehydrated to produce oligomers at temperatures of PLA 160 °C for 2 hours. The removal of product water

from the condensation reaction was carried out at atmospheric pressure and also employing the use of inert atmosphere of N<sub>2</sub>.

2. In the second step, the system was heated to a temperature of 220 °C and a reduced pressure of 200 mmHg, so that the lactide produced could be recovered by distillation and collected in a condensate flask. The condenser was maintained at approximately 90 °C in order to prevent solidification of the product, for 4 hours of reaction. The lactide was then obtained by distillation, and the solid phase recovered in condensing flask. The crude product was washed with cold water, separated by filtration and then dried overnight at a temperature of 40 °C.
3. In the third and final step of the reaction, the lactide produced was mixed with the catalyst (1wt%) at a temperature of 140 °C for 2 hours and the PLA produced [21].

One method of preparing polylactide is block polymerization of lactide.

Cargill Dow LLC has developed a patented, low-cost continuous process for the production of lactic acid-based polymers. The process combines the substantial environmental and economic benefits.

The process starts with lactic acid produced by fermentation of dextrose, followed by a continuous condensation reaction of aqueous lactic acid to produce low molecular weight PLA prepolymer (Figure 2). Next, the low molecular weight oligomers are converted into a mixture of lactide stereoisomers using a catalyst to enhance the rate and selectivity of the intramolecular cyclization reaction.

Typical conditions for polymerization are 180°–210°C, tin octoate concentrations of 100–1000 ppm, and 2–5 h to reach 95% conversion. The polymerization is first order in both catalyst and lactide. The process starts with lactic acid produced by fermentation of dextrose, followed by a continuous condensation reaction of aqueous lactic acid to produce low molecular weight PLA prepolymer.

The molten lactide mixture is then purified by vacuum distillation. Finally, PLA high polymer is produced using an organo tin-catalyzed, ring-opening lactide

polymerization in the melt, completely eliminating the use of costly and environmentally unfriendly solvents. After the polymerization is complete, any remaining monomer is removed under vacuum and recycled to the beginning of the process (Figure 2) [21].

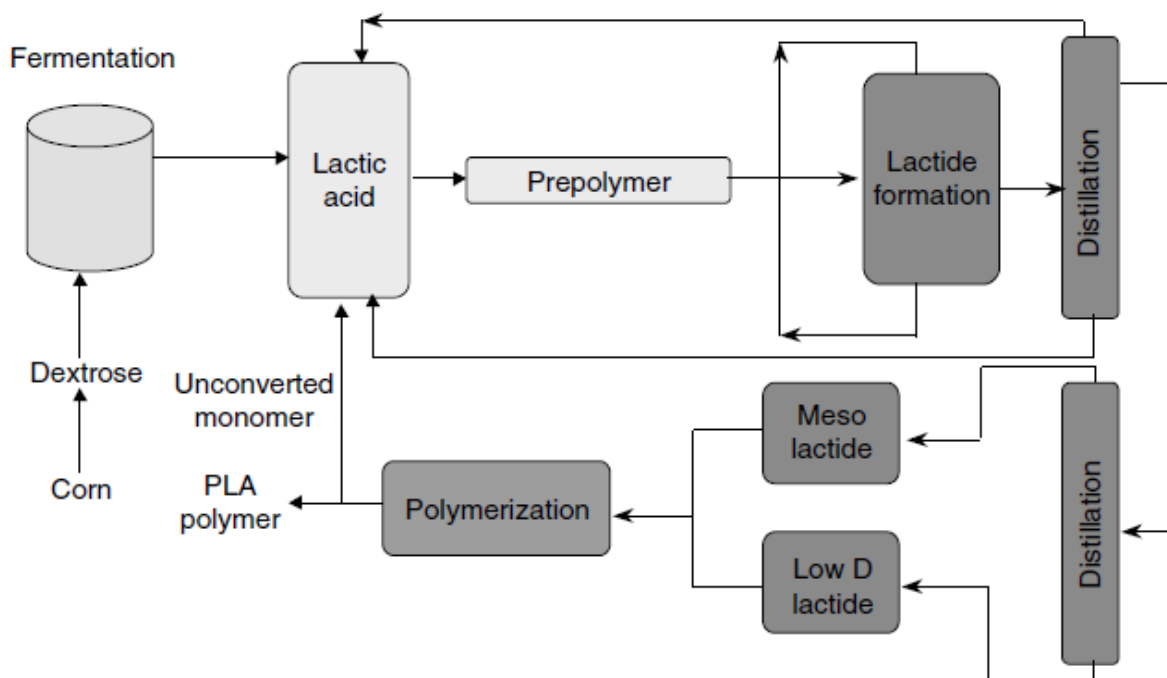


Figure 2 - Scheme of obtaining polylactide

Another method for preparing polylactide is solvothermal

The reactions were performed in a sealed vessel under various conditions. In a typical process, L-lactide, appropriate amount of  $\text{SnCl}_2$ , and other reactants were mixed and purged with nitrogen for more than 3 minutes to remove the oxygen, and then poured into a sealed autoclave. Then the sealed vessel was put into an isothermal oven and heated to a temperature  $170\text{ }^\circ\text{C}$ . After a certain time, the product was taken out of the vessel and dissolved in chloroform and precipitated in ethanol, and subsequently the solid residue was washed several times with ethanol to remove the unreacted reactants. The purified polymer was collected and dried in a vacuum oven at  $50\text{ }^\circ\text{C}$  for 6 hours to a constant weight [22].



## **5. Polylactide modification**

The major drawback of PLA is its poor ductility and slow degradation rate. Several bulk-modification methods have been employed to improve mechanical properties (mainly toughness), hydrophilicity, degradation behavior, processibility, and crystallinity of PLA.

One feasible method of enhancing the hydrophilicity of the PLLA scaffold is to modify the bulk properties of PLLA. Poly(ethylene glycol) (PEG) is often introduced into PLLA chain to improve the hydrophilicity of the PLLA.

The diblock and triblock copolymers of PLLA/PEG (PLE) were prepared conveniently by ring opening polymerization of l-lactide in the presence of PEG and selected catalysts.

Typical conditions for polymerization:

The triblock copolymers were synthesized from lactide and PEG ( $M_n=2000, 4000$ ) using stannous octoate as a catalyst under 140 °C for 24 h. The obtained raw product was purified by dissolution in chloroform and re-precipitated from diethyl ether, and then dried to a constant weight under vacuum.

Preparation of Multi-PLE copolymers

Triblock PLE copolymers and equimolar succinic anhydride were dissolved in anhydrous dichloromethane. Predetermined amounts of DCC were added to the solution as a coupling agent and DMAP as a catalyst. The mixture was stirred continuously for 48 h at room temperature. A white dicyclohexylurea (DCU) precipitate formed as a reaction byproduct. The precipitated DCU was filtered off. The reaction product in the filtrate was precipitated from diethyl ether, then filtered and dried under vacuum [24].

### **Improved of plastic properties.**

Low molecular weight compounds such as oligomeric lactic acid, glycerol, triacetin, and low molecular weight citrates, partial fatty acid esters are common plasticizers of PLA. A large number of investigations have also been reported on blending PLA with various polymers as plasticizers, for example, thermoplastic starch (TPS), poly(ethylene oxide), poly(ethylene glycol)(PEG), poly(3-

caprolactone), poly(vinyl acetate), poly(hydroxy butyrate), cellulose acetate, poly(butylene succinate), and poly(hexamethylene succinate), to improve its exibility. Most of the resulting plasticized PLA materials exhibited better impact resistance, increased deformation at break and improved resilience [25].

### **Molecular weight**

Due to common side-reactions in a condensation polymerization (such as, incomplete reaction, the presence of water etc.), only low molecular weight polymers are obtained. So low molecular weight polyester-prepolymer is first formed from hydroxy acid monomers, and then the prepolymer is copolymerized with a monomer which reacts with its end groups in order to form a polymer having a high molecular weight [28].

For example reaction with succinic anhydride.

As a reactor, a 2 liter “Rotavapor”-type rotatory evaporator was employed. L-lactic acid, succinic can hydride and stannous octoate were introduced into the reactor. Dry nitrogen was fed below the liquid surface of the reaction mixture and the reactor was evacuated to an absolute pressure of 230 mbar. The reaction vessel was partly immersed into an oil bath having a temperature of 160°C, and the reaction mixture was mixed by starting the rotation at a speed of 100 rpm. The temperature of the oil bath was increased steadily at a rate of 20 °C/h up to a temperature of 200 °C., and further on at a rate of 5 °C /h to a temperature of 210 °C. Then polymerization was continued for a further 20 hours in the oil bath at a temperature of 210° C., the total polymerization time amounting to 24 h. The pressure was lowered after one hour of polymerization to a pressure of 170 mbar and then with one hour-intervals to 130 mbar, 100 mbar, 80 mbar, 60 mbar, 50 mbar and 40 mbar. The pressure was 40 mbar at the end of the polymerization. During the whole polymerization dry nitrogen was bubbled below the surface of the reaction mixture. The condensed water formed during polymerization was recovered as it was formed.