

ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА

Н.Л. КИЛИН, В.В. КРЕВСУН, К.В. ЛАЗАРЕВ

Томский политехнический университет

E-mail: volgina_t@mail.ru

Мировое потребление биоразлагаемых пластиков развивается высокими темпами, среднегодовой рост составляет 20–27 %. Порядка 43 % приходится на полилактид (ПЛ) – самый типичный и распространенный биопластик, схожий по свойствам с АБС-пластиками, полиэтиленом и полистиролом. Самыми крупными производителями L-полилактида считаются Nature Works (США), Toyota (Япония), Hitachi (Япония), DuPont (США), Galactic (Бельгия), Hisun Biomaterials (Китай). Компания PURAC (Нидерланды) является главным производителем L,D-полилактида [1]. В России потребление полилактида реализуется только импортными поставками, так как на сегодняшний день проекты по производству полилактида в РФ заведомо обречены на более высокие издержки, чем аналогичные проекты в других регионах мира [2]. Да и цена самого полимера остается по-прежнему высокой и в среднем (в зависимости от производителя) составляет 300 руб./кг, это в 3–4 раза дороже по сравнению с синтетическими аналогами.

Повлиять на стоимость ПЛ (как и любого другого полимера) возможно за счет использования отходов термопластичных пластмасс (ОТП), что позволит также частично решить сырьевые проблемы и сократить потребление первичных материальных ресурсов. Классифицировать ОТП можно следующим образом: технологические, образующиеся при синтезе и переработке (составляют от 5 до 35 % мас.); производственного потребления, образующиеся в результате выхода из строя изделий (составляют от 15 до 45 % мас.); бытового потребления, образующиеся в результате морального или физического износа изделий и предметов (составляют ~50 % мас.).

Самыми популярными способами переработки пластиков являются: повторное использование по прямому назначению и пиролиз с целью получения топлива. Они позволяют снизить нагрузку на окружающую среду, сохранить ресурсы и получить новые продукты.

Целью данной работы является получение мономера (лактида) методом термокаталитической деполимеризации из технологических отходов стадий получения и переработки полилактида.

Деполимеризация – процесс превращения макромолекул полимера в исходный мономер или смесь мономеров. В случае разложения полилактида (1) возможно образование различных продуктов (рис. 1): L- и/или D-молочная кислота (2), м-лактид, L, D-лактид, L- и/или D-лактид (3), олигомер молочной кислоты (4), вода.

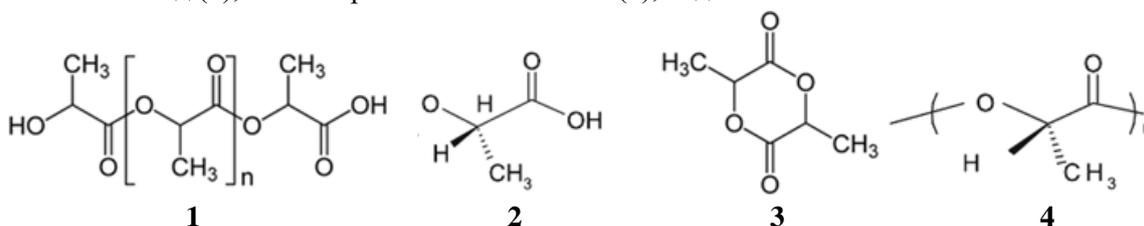


Рисунок 1 – Сырье и продукты термокаталитической деструкции полилактида

На выход мономеров и их соотношение в смеси влияет состав и количество катализатора. В отсутствие катализатора при температуре 230–250 °С и давлении 10 мбар образуется преимущественно D,L-лактид с примесями м-лактида (табл. 1), что подтверждается значениями температуры плавления продукта 121 °С (литературные данные 125 °С). Использование катализатора (например, октоата олова или оксида цинка) при тех же условиях приводит к образованию индивидуальных мономеров лактида L- и/или D-лактид с температурой плавления 95 °С (литературные данные 96 °С).

Таблица 1 – Влияние состава катализатора на выход лактида-сырца ($\beta_{л-с}$) и лактида ($\beta_{л}$)

Катализатор/Концентрация, % масс.	$\beta_{л-с}$, % масс.	$\beta_{л}$, % масс.	$T_{пл}$, °C
–	42,3	7,8	120,8
ZnO/1,4	88,3	25,5	89,9
Sn(Oct) ₂ /1,6	96,2	56,8	94,4

На фотографиях, приведенных на рисунке 2 видно, что в составе полученных индивидуальных мономеров присутствуют незначительные примеси м- и D,L-лактида, которые отображаются в виде плоских пластинок, в отличие от индивидуальных L- и/или D-лактид, имеющих игольчатую структуру [3].

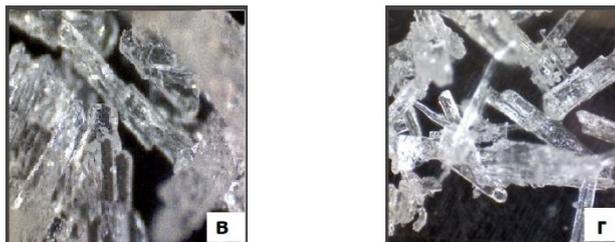


Рисунок 2 – Цифровые фотографии кристаллов лактида при 200-кратном увеличении: в – катализатор Sn(Oct)₂, г – катализатор ZnO

Известно, что L и D-лактиды имеют противоположное направление вращения плоскости поляризации [4]: угол вращения LL-лактида составляет около -262° , а DD-лактида соответственно $+262^\circ$. Следовательно (табл. 2), полученный нами мономер более чем на 99 % состоит из LL-изомера с незначительной примесью DD-изомера (до 1 %).

Таблица 2 – Характеристика лактида, полученного термокаталитической деполимеризацией полилактида

$\beta_{л}$, % мас.	Содержание молочной кислоты, % мас.	$T_{пл}$, °C	Угол вращения, $[\alpha]$
$53,5 \pm 13,3$	$4,6 \pm 0,8$	$92,9 \pm 3,4$	$-260 \pm 1,9$

Таким образом, было показано, что при термической переработке отходов термопластичного полилактида можно выделить до 50 % (мас.) чистого мономера, который в дальнейшем может быть подвергнут полимеризации с целью получения полимеров различной молекулярной массой.

Список литературы

1. Скоротецкий М. С. Рентабельность использования биоразлагаемых полимеров // Успехи в химии и химической технологии. 2011. – Т. XXV. – № 9. С. 44–47.
2. Тимирбаева Г.Р. Биоразлагаемые полимеры: тенденции развития рынка // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 9. – С. 724–727.
3. Карпухин Л.Е., Спиридонова В.М., Бровина Е.А., Самсонова Т.И., Петров А.Г., Шкуренко С.И. Экспресс-метод оценки энантиомерного состава циклических димеров молочной кислоты // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». – 2015. – № 1. – С. 83–92.
4. Алексеенко К.В., Бабкина О.В., Светличный В.А., Изаак Т.И., Новиков Д.В., Новиков В.Т. Разработка методов исследования характеристик полупродуктов и конечных веществ при синтезе лактидов и гликолидов // Вестник Томского государственного университета. – 2013. – № 368. – С. 200–203.