## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОМЕРОВ ЛАКТИДА, ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

В.В. Кревсун, К.В. Лазарев, Н.Л. Килин

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: vkrevsun@gmail.com

## POLYMERIZATION OF THE LACTIDE MONOMERS OBTAINED BY THE THERMOCATALYTIC METHOD

V.V. Krevsun, K.V. Lazarev, N.L. Kilin

Scientific Supervisor: Associate Professor, PhD in Chemistry T.N. Volgina

National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Avenue 30, 634050

E-mail: vkrevsun@gmail.com

**Abstract.** This article is devoted to the analysis of the feasibility of recycling of polymer wastes based on polylactide in order to reuse the monomer for polymerization and to the assessment of the impact of different catalysts and their concentration on the polymer yield.

**Введение.** Значительную роль в современной промышленности, главным образом в производстве упаковочных материалов, играют биоразлагаемые полимеры. Наиболее широко используемым биоразлагаемым пластиком является полилактид [1] – линейный алифатический полиэфир молочной кислоты (рис. 1).

$$HO \left[ \begin{array}{c} CH_3 \\ O \\ O \end{array} \right]_n CH_3$$

Рис. 1. Структурная формула полилактида

Полилактид (ПЛА) производят из возобновляемого растительного сырья [2]. Благодаря таким свойствам, как биосовместимость и биоразлагаемость, данный полимер применяется в медицине в качестве шовного материала, материала для имплантатов, в системах контролируемой доставки лекарственных препаратов в организм [3]. Однако следует отметить, что цена данного материала достаточно высока из-за особенностей его производства. Одним из путей снижения стоимости полилактида является вторичная переработка отходов на его основе.

Цель работы заключалась в проведении процесса полимеризации лактида, полученного ранее из отходов на основе ПЛА, и в количественной и качественной характеристике продукта в зависимости от используемого катализатора.

**Экспериментальная часть.** Высокомолекулярный полилактид образуется при полимеризации циклического диэфира молочной кислоты (полимеризация с раскрытием цикла). На первом этапе работы

с целью получения лактида была проведена термокаталитическая деструкция полимерных отходов (рис. 2) при температуре 250 °C и давлении 10 мбар.

$$H = \begin{bmatrix} H & O \\ O - C - C \\ CH_3 \end{bmatrix}_{\text{C}} OH \xrightarrow{t, \, \text{Kat.}} O \xrightarrow{O} CH_3 + H = \begin{bmatrix} H & O \\ O - C - C \\ CH_3 \end{bmatrix}_{\text{m}} OH \xrightarrow{C} OH$$

Рис. 2. Схема реакции термокаталитической деструкции ПЛА

При использовании в качестве катализатора ZnO выход лактида составил 25,5 %, в присутствии  $Sn(Oct)_2 - 56,8$  %. Методом измерения угла вращения плоскости поляризации света определили, что 99 % лактида составляет L-изомер. Продукт был идентифицирован по температуре плавления и данным ИК-спектроскопии.

На следующем этапе работы была проведена полимеризация полученного мономера (рис. 3) на роторном испарителе.

$$H_3C$$
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

Рис. 3. Схема реакции полимеризации лактида

В качестве катализаторов так же были выбраны ZnO и  $Sn(Oct)_2$ . Полимеризацию проводили при постепенном повышении температуры и давления. Параметры процесса приведены в таблице 1.

Параметры процесса полимеризации

Таблица 1

Время, мин	Температура, °С	Давление, мбар	Обороты, об/мин
0 - 30	120	30-105	60
30 - 70	140	150	50-60
70 - 130	160	300	40-60
130 - 220	170	450	30-40
220 - 370	180	600	20-40

Для очистки продукта от низкомолекулярных примесей (молочная кислота, лактид, олигомер молочной кислоты) провели его переосаждение в этаноле, предварительно растворив в хлороформе.

Результаты. Полученные экспериментальные данные представлены в таблице 2.

Таблица 2

Зависимость характеристик полимера от состава катализатора	

Катализатор / концентрация, % масс.	ZnO / 1,01	Sn(Oct) <sub>2</sub> / 1,03	Sn(Oct) <sub>2</sub> / 1,09	Sn(Oct) <sub>2</sub> / 2,26
Выход полимера, % масс.	8,4	73,4	67,7	58,4
Температура плавления, °С	138,1	148,3	147,6	146,7
Количество низкомолекулярных компонентов, % масс.	91,1	32,4	30,5	23,8

При полимеризации лактида в присутствии ZnO выход высокомолекулярной составляющей достиг лишь 8,4 %, в основном же образовался олигомер молочной кислоты. С учетом того, что соединения цинка менее токсичны, чем октоат олова, полученный олигомер можно применять в медицине, к примеру, для изготовления капсул лекарственных препаратов. Катализатор Sn(Oct)<sub>2</sub> позволяет получить высокомолекулярный ПЛА, который может быть использован в том числе и для производства упаковки, со значительно большим выходом. Как показали результаты эксперимента, процент выхода варьируется в зависимости от количества взятого катализатора. В случае, когда масса Sn(Oct)<sub>2</sub> составляла 1,03 % от массы лактида, удалось достичь выхода 73, 4 %.

Строение ПЛА было подтверждено данными ИК-спектроскопии (рис. 4).

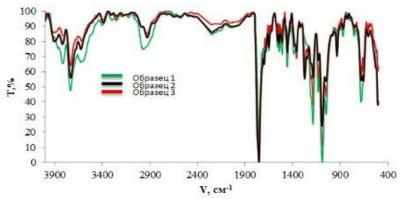


Рис. 4. ИК-спектры образцов ПЛА, полученных в присутствии  $Sn(Oct)_2$ 

**Выводы.** Проведенные исследования показали, что лактид, образующийся в результате термокаталитической деструкции отходов на основе ПЛА, можно вновь полимеризовать с выходом, достигающим 73 %. Наиболее эффективным катализатором процесса является октоат олова. Выход продукта в значительной степени определяется соотношением масс катализатора и лактида в исходной смеси.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Кадырова А.Т., Хайруллин Р.З. Обзор современного рынка биоразлагаемых полимерных материалов // Научный альманах. 2017. № 3-3 (29). С. 394–397.
- 2. Белов Д.А. Биоразлагаемый полимер полилактид // Наука и инновации. 2013. Т. 9, № 127. С. 21–23.
- 3. Легонькова О.А., Асанова Л.Ю. Линейные полиэфиры в современной медицине // Высокотехнологическая медицина. 2017. Т. 4, № 1. С. 16–31.