

Пырх Т.В., асп., Щербина Л.А., доц., канд. техн. наук
(МГУП, г. Могилев)

Можейко Ю.М., нач. ЦИЛ (ОАО «Могилевхимволокно»)

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

Полилактид (PLA) является перспективным биоразлагаемым полимером. Данный материал обладает способностью к деструкции под воздействием ряда факторов окружающей среды, в том числе биогенных. Физико-механические показатели PLA позволяют ему конкурировать с традиционными полимерами. Благодаря этому он постепенно вытесняет их при производстве одноразовых упаковочных материалов, тары, посуды, текстиля, трикотажа, элементов отделки интерьеров помещений и транспортных средств и других. PLA представляет значительный интерес как новый вид сырья для производства много- и монофиламентных нитей, трилобальных нитей, гофрированных и негофрированных волокон, бикомпонентных волокон и т.д. Более широкое использование PLA для этих целей позволит решить проблему утилизации полимерных отходов. Другими, не менее важными областями применения PLA материалов является медицина и ветеринария. Это связано с абсолютной биобезопасностью и биосовместимостью PLA, способностью его прогнозируемо биodeградировать в тканях живых организмов.

Ранее были рассмотрены технологические аспекты получения PLA из молочной кислоты (МК) методом поликонденсации. В лабораторных условиях проведены исследования по оптимизации режимов проведения этого процесса. Поликонденсацию L-МК проводили блочным методом при атмосферном давлении в инертной среде в ректоре периодического действия. Для увеличения движущей силы процесса реакционная масса постоянно перемешивалась и принимались меры к увеличению площади поверхности испарения низкомолекулярных продуктов. В этих условиях наиболее высокие показатели температурных характеристик и молекулярной массы были достигнуты при использовании в качестве катализаторов соединений олова (II) в количестве 0,5 % (масс.) и температуре в реакторе 160-165 °С. Показано, что путем проведения твердофазной дополиконденсации молекулярная масса полученного гомополимера L-МК может быть доведена до значений, достаточных для волокно- и пленкообразования.

Наравне с гомополимером L-МК большой интерес также представляют сополимеры на основе МК. Введение сомономеров в первичную структуру PLA позволяет модифицировать его эксплуатационные характеристики. Сопolíмеры МК могут быть получены как варьированием соотношения изомеров D- и L-МК, образующих поли-

мерные цепи, так и введением в реакционную среду (РС) других бифункциональных соединений (гидроксикислот, аминокислот и других). Прежде всего, это позволяет регулировать температуры стеклования (T_c), плавления ($T_{пл}$), максимальной скорости кристаллизации ($T_{кр}$) и размягчения (начала интенсивного течения (T_t)), скорость деформации и растворимость полимера. Например, сополимеры на основе гликолида и лактида широко используются для получения рассасывающихся шовных хирургических нитей и имплантатов с регулируемой скоростью разложения в организме. Однако эти сополимеры традиционно получают сополимеризацией лактида и гликолида – циклических димеров молочной и гликолевой кислот (ГК).

В связи разработкой технологического процесса получения сополимеров МК методом прямой сополиконденсации (минуя стадию получения лактида) с ГК, определенный интерес представляют данные о протекании процесса поликонденсации ГК. Для этого в условиях, аналогичных получению PLA из МК, была проведена гомополиконденсация ГК и сополиконденсация ГК и МК. Продолжительность синтеза при температуре 160 °С составляла 30 ч. В качестве катализатора использовали хлорид олова (II) в количестве 0,5 % (масс.). С целью анализа зависимости свойств получаемых сополимеров от их мономерного состава варьировали соотношение МК и ГК, загружаемых в реактор (см. таблицу).

Молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимеров оценивали по характеристической вязкости методом капиллярной вискозиметрии их разбавленных растворов в хлороформе, температурные показатели определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

В ходе экспериментов показана возможность образования кристаллизующейся полигликолевой кислоты (полигликолида, PGA) путем гомополиконденсации ГК при температуре 160 °С. PGA и сополимеры МК и ГК, содержащие до 50 % (масс.) звеньев ГК, не растворимы в хлороформе.

Анализ результатов экспериментов также показал, что повышение содержания ГК в РС с 0 до 10 % (масс.) приводит к снижению значения характеристической вязкости ее сополимеров с МК с 0,55 до 0,09 дл/г, а также к снижению T_c , $T_{кр}$, T_t и уменьшению площади пиков, связанных с фазовыми переходами в полимерном субстрате. Полная потеря способности таких сополимеров к кристаллизации наблюдается уже при содержании ГК в РС 10 %. Также следует отметить, что для термограмм сополимеров МК и ГК (при содержании ГК 1 % от массы мономеров) характерно наличие двух пиков плавления.

Таблица – Свойства полимеров на основе МК и ГК

Мономерный состав, %		Характеристическая вязкость, дл/г	Температурные характеристики, °С			Температура размягчения (Т _г), °С
МК	ГК		Т _с	Т _{кр}	Т _{пл}	
100	0	0,55	52	116	165	н/д
99	1	0,24	49	113	140/147	н/д
95	5	0,18	48	нет	135	118
90	10	0,09	48	нет	нет	72
50	50	н/д	нет	нет	нет	60
30	70	не растворим в хлороформе	нет	нет	нет	69
20	80	не растворим в хлороформе	нет	нет	153	н/д
10	90	не растворим в хлороформе	нет	нет	170	н/д
0	100	не растворим в хлороформе	нет	85	208	н/д

Примечание: нет – не установлена по данным ДСК; н/д – нет данных

Таким образом, введение в структуру полимолочной или полигликолевой кислот звеньев второго сомомера (ГК или МК, соответственно) нарушает первичную структуру полимера, и, в конечном счете, приводит к образованию аморфного некристаллизующегося полимера.

Показано, что методом блочной поликонденсации могут быть получены гомо- и сополимеры МК и ГК со свойствами, зависящими от их композиционного состава. Это дает возможность расширить области применения этих биodeградируемых полимеров.

Проводятся дальнейшие работы по оптимизации процесса сополиконденсации молочной и гликолевой кислот, а также по увеличению молекулярно-массовых характеристик образующихся сополимеров методами твердофазной и жидкофазной дополиконденсации.

УДК 677.4

А.А. Рыбаков, гл. инженер (ОАО «Могилевхимволокно», г. Могилев)

Е.А. Криксина, магистрант; П.В. Чвиров, ст. преп.;

Л.А. Щербина, доц., канд. техн. наук (МГУП, г. Могилев)

ОБ ОПЫТЕ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЛАКТИДНЫХ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

Разработка и реализация технологических процессов, связанных с производством и переработкой полимеров на основе молочной кислоты (МК), называемых полилактидами (PLA), привлекают все большее внимание. Это вызвано тем, что для получения МК может быть использовано биовозобновляемое, экологически безопасное сы-