

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА «ТЕХНОЛОГИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ И ВОЛОКНИСТЫХ
МАТЕРИАЛОВ»

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ (ПОЛИЛАКТИДА)

*Методические указания
к лабораторному практикуму по дисциплине «Химия биополимеров»*



Волгоград
2014

УДК 577.11(075)

Рецензент

д-р биол. наук профессор *И. В. Владимцева*

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Получение полимолочной кислоты (полилактида) : метод. указания / сост. О. И. Тужиков; ВолгГТУ. – Волгоград, 2014. – 12 с.

Методические указания содержит описание свойств и методов получения биоразлагаемых полимерных материалов, приведены методики получения олигомерного и высокомолекулярного полилактидов с использованием в качестве исходного мономера молочной кислоты в виде 80 %-го водного раствора.

Предназначены для студентов бакалавриата по направлению 240100.62 «Химическая технология».

© Волгоградский государственный
технический университет, 2014

Введение

Значительная часть синтетических пластмасс используется для изготовления упаковки пищевых продуктов, разовой посуды, изделий санитарно-гигиенического назначения, а также пленочных материалов для сельского хозяйства. Эти изделия практически сразу после освобождения попадают в мусор на свалки или в окружающую среду в местах отдыха и работы человека. Загрязнение окружающей среды полимерными отходами из года в год становится все более актуальной экологической проблемой.

Выходом из складывающейся ситуации является разработка технологий полимерных материалов, обладающих высоким комплексом физико-механических свойств, подобных свойствам производящихся в настоящее время крупнотоннажных полимеров, но способных разлагаться в условиях окружающей среды на безопасные соединения под воздействием микроорганизмов, влаги, солнечной радиации.

К настоящему времени сложилось три основных направления создания биоразлагаемых полимеров:

1. Синтез полиэфиров на основе гидроксикарбоновых кислот – полиалканоатов;
2. Получение изделий с использованием разлагаемых природных полимеров;
3. Придание биоразлагаемости промышленным крупнотоннажным полимерам.

Одними из наиболее перспективных биоразлагаемых пластиков, обладающих высокими гигиеническими свойствами, являются продукты гомополиконденсации молочной кислоты, которая может быть получена синтетическим или ферментативным способом на основе сахаров злаковых культур, картофеля.

Установлено, что полилактид в компостных смесях, а так же под действием микробов и воды разлагается в течение месяца.

Полимер может перерабатываться на современном оборудовании, используемом в технологиях переработки термопластов, так как является термопластичным. Полимер бесцветен, что позволяет изготавливать из него изделия бытового назначения различной окраски.

Будучи кристаллическим, полилактид становится эластичным при добавлении пластификатора, подобным полиэтилену и полипропилену.

Кроме полилактидов к биоразложению способны так же поли-3-оксибутират, поли-3-оксивалериат.

Введение этих полимеров в традиционные синтетические продукты позволяют придать им свойство биоразлагаемости, что удешевляет стоимость изделий, так как синтетические продукты в настоящее время значительно дешевле полиалканоатов.

Вторым способом получения биоразлагаемых пластмасс является введение в их состав таких природных полимеров как крахмал, целлюлоза, хитин, хитозан, протеины. Наиболее часто для придания биоразлагаемости используется крахмал. При этом в композиции дополнительно вводятся пластификаторы крахмала – глицерин, полиоксиэтиленгликоль.

Пленка из смеси крахмала и полилактида разлагается при температуре 40°C в течение семи суток.

Для придания разлагаемости используются так же добавки лигнина в сочетании с натуральными полимерами белковой природы.

Биоразлагаемость полиэтилена, полипропилена, полистирола и других крупнотоннажных полимеров может быть достигнута несколькими способами:

- 1) введением в структуру полимеров функциональных групп, способствующих ускорению разложения под воздействием света;

2) получением композиций, состоящих из многотоннажных полимеров с биоразлагаемыми добавками, инициирующими распад полимеров;

3) созданием биоразлагаемых структур на основе промышленных синтетических полимеров.

Биоразложение достигается введением в структуру полиэтилена или стирола 2–5 % фрагментов оксида углерода, обеспечивающего разложение полимера под воздействием ультрафиолетового излучения.

Разложение ускоряется при введении целлюлозы, алкилкетонов.

Разлагаемые полимеры получают путем синтеза смешанных структур на основе алифатических диолов и смеси алифатических и ароматических дикарбоновых кислот. В такие полимеры могут быть дополнительно введены целлюлоза, древесная мука, крахмал.

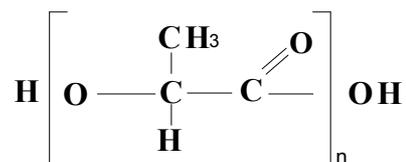
Биоразлагаемостью обладают полимеры со смешанным функциональным составом: полиэфиры-полиамиды, полиуретаны, поликарбонаты и в небольшой степени фрагменты гидроксикарбоновых кислот. В настоящее время наибольшую долю в ассортименте биоразлагаемых полимеров составляют полилактиды, в меньшей степени – пластмассы, содержащие крахмал и целлюлозу.

С точки зрения перспективы наращивания выпуска биоразлагаемых полимеров предпочтения отдаются пластикам на основе биоразлагаемого полиэтилена, доля которого в настоящее время менее 1 %, а к 2020 г. прогнозируется около четверти тонн полиэтилена, используемого для изготовления биоупаковки.

Целью методических указаний является ознакомление студентов с проблемами синтеза биоразлагаемых полимеров и практическое освоение метода лабораторного синтеза полилактида с использованием в качестве исходного сырья молочной кислоты.

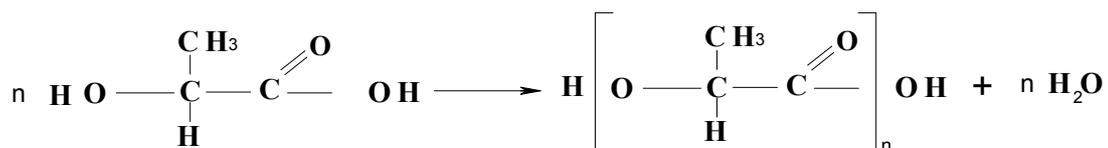
1. Структура и свойства полилактида

Полимер имеет структуру:



Может быть получен двумя способами:

1) поликонденсацией молочной кислоты по схеме:



2) Полимеризацией лактида – циклического димера молочной кислоты



Свойства полилактида

Структурная формула $(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2)_n$

Биологически безопасен, нетоксичен, не имеет усадки

Плотность, г/см ³	1,2–1,4
Предел текучести при растяжении, МПа	53–70
Прочность при растяжении, МПа	10–60
Относительное удлинение при растяжении, %	1,5–380
Ударная вязкость, Дж/см	0,16–1,35
Твердость по Роквеллу	76–88
Температура размягчения по Вика, °С	50–61
Температура плавления, °С	165–195
Температура стеклования, °С	45–65
Водопоглощение, %	0,5–500

2. Экспериментальная часть

Предусматривается апробация двух указанных способов.

Реактивы и оборудование:

Молочная кислота, 80 %-ный водный раствор

Толуол

п-толуолсульфокислота

октоат олова

цинковая пыль

двухлористое олово

Установка для синтеза состоит из четырехгорлого реактора, снабженного мешалкой, термометром, насадкой Дина-Старка и холодильником.

В реактор загружают 25 г. 85 %-ной молочной кислоты и толуол. Нагревают на масляной бане до прекращения выделения воды в виде азеотропа с толуолом.

Далее в реакционную смесь добавляют 1,5 % п-толуолсульфокислоты и греют в течение 6 часов при 125–135 °С до прекращения выделения реакционной воды. Реакционную массу дважды промывают дистиллированной водой, взятой в количестве 0,5 от объема реакционной массы и при температуре 135 °С отгоняют летучие вещества. Получают твердый желтый продукт с выходом до 94 % от взятой кислоты. Для очистки проводят перекристаллизацию из хлороформа. Выделенный продукт имеет температуру плавления около 116–117 °С. Определяют кислотное и гидроксильное число продукта, вычисляют М.М.

Получение высокомолекулярного продукта.

После отгонки воды от исходной молочной кислоты в реактор вносят 0,5 % двухлористого олова и выдерживают 2 часа при 130–140 °С в вакууме 200–265 мм рт. ст. после чего температуру повышают до 170 °С при вакууме 3–10 мм рт. ст. и выдерживают 4,5 часа до прекращения выделения конденсационной воды. Получают продукт темно-коричневой окраски с

температурой плавления 70–75 °С. Определяют кислотное и гидроксильное число, вычисляют М.М.

Поликонденсация молочной кислоты без растворителя.

В присутствии 1,5–2 % п-толуолсульфокислоты выдерживают пробу при температуре 140–160 °С в течение 2 часов и 3 часа при температуре 160 °С в вакууме 50–70 мм рт. ст. В реакционной массе титрованием определяют содержание п-толуолсульфокислоты, которую далее нейтрализуют 30 %-ным раствором гидроксида натрия. Далее из реакционного сосуда при 110–130 °С и вакууме 100–150 мм рт. ст. отгоняют воду. Определяют гидроксильное и кислотное число. Полученный продукт используют для получения лактида в присутствии октоата олова или цинковой пыли. Образование лактида происходит в присутствии 1,3 % октоата олова при температуре 210 °С и вакууме 100–200 мм рт. ст. Выход лактида 20 %.

В присутствии 1,5 % цинковой пыли при температуре 180–220 °С в вакууме 100–200 мм рт. ст. в приемнике, охлаждаемом льдом собиралась воскообразная масса с выходом 62–74 %. Очистка лактида проводится перекристаллизацией из этилацетата. Сырец растворяют в минимальном количестве этилацетата при 45–60 °С и кристаллизуют при температуре 7–10 °С. Температура плавления после второй перекристаллизации 94,5 °С.

Полимеризация лактида.

К лактиду добавляют 0,1 % октоата олова и нагревают при 110 °С 30 минут. Полученную смесь распределяют в ампулы и нагревают при температуре 160 °С – 4–5 часов. От низкомолекулярных примесей освобождаются растворением в хлороформе при соотношении полимер : хлороформ 1:10. После полного растворения добавляют осадитель – метанол в соотношении 1:1. Осадок отфильтровывают на фильтре Шотта. Продукт сушат при температуре 100°С до постоянного веса. Выход 70–80 %.

Температура размягчения 172–179 °С. Полимер растворим в тетрагидрофуране М.М. от 2100 до 250000. Спектры ЯМР ¹³С состоят из 3 линий:

при δ 16,7, 69,1 и 169,6 относящиеся соответственно к CH_3- , $-\text{CH}$ и $-\text{C}(\text{O})\text{O}$ углеродам.

Получение лактида так же можно вести в присутствии ди- и триалкилфенолов, взятых в количестве $0,001 \div 0,1$ % масс. по отношению к олигомеру.

Определение кислотного числа

Две взвешенные с точностью до 0,0002 г навески полимера массой 1–2 г помещают в колбы емкостью 100–200 мл и растворяют в 10 мл этилацетата. Добавляют из бюретки 25 мл 0,1 н. спиртового раствора КОН. Одновременно ставят контрольный опыт без навески.

Через 1–2 часа содержимое титруют 0,1 н. раствором HCl до исчезновения розовой окраски по фенолфталеину.

Кислотное число рассчитывают по формуле:

$$\text{К.Ч.} = \frac{2,5 \cdot 1000 \cdot T}{g}$$

где a – количество 0,1 н. раствора HCl, израсходованного в контрольном опыте, мл;

b – количество 0,1 н. раствора HCl, израсходованного в опыте с навесками, мл;

g – навеска полимера, г;

T – титр раствора HCl по КОН, г/мл.

Их двух определений принимают среднее значение.

Определение гидроксильного числа

Взвешивают две навески полимера массой 1–2 г в конических колбах с точностью до 0,0002 г и добавляют в каждую по 25 мл ацетилирующей смеси, приготовленной смешением уксусного ангидрида с хлорной кислотой (100 мл уксусного ангидрида и 2,5 мл хлорной кислоты). В третью

колбу отмеряют такое же количество смеси уксусного ангидрида и хлорной кислоты. Колбы выдерживают 2 часа.

Затем в каждую колбу добавляют по 25 мл дистиллированной воды и титруют 0,5 н. раствором КОН по фенолфталеину.

Расчет гидроксильного числа, выраженного в мг КОН на 1 г полимера, ведут по формуле:

$$\text{Г.Ч.} = \frac{(a-b) \cdot 2,5 \cdot 1000 \cdot T}{g}$$

где a – количество 0,1 н. раствора КОН, израсходованного в контрольном опыте, мл;

b – количество 0,1 н. раствора КОН, израсходованного в опыте с навесками, мл;

g – навеска полимера, г;

T – титр раствора КОН, г/мл.

Их двух определений принимают среднее значение.

Расчет молекулярной массы ведут по формуле:

$$\text{ММ} = \frac{56 \cdot 2 \cdot 1000}{\text{К.Ч.} + \text{Г.Ч.}}$$

3. Техника безопасности

Молочная кислота и полимеры на ее основе являются нетоксичными продуктами.

Наиболее опасными операциями при синтезе высокомолекулярного полимера являются отгонка остатков влаги под вакуумом, а также отгонка лактида.

Поэтому при проведении этих операций необходимо пользоваться защитными очками.

При использовании масляных бань необходимы меры предосторожности для предупреждения ожогов.

4. Контрольные вопросы

1. Структура полиалконатов.
2. Методы получения полилактида.
3. Физико-химические свойства полилактида.
4. Применение полиалконатов.

5. Литература

1. Фомин В.А. и др. Исследование процесса получения полимолочной кислоты – базового полимера биоразлагаемых пластиков/ Пластические массы, 2009. - №12. – с. 11-17.

2. Тасякеев М.С., Еремеева Л.М. Производство биополимеров как один из путей решения проблем экологии и АПК.//Алма-Аты, 2009. – 200 с.

3. Волова Т.Г. и др. Полиалконаты (ПОА) – биоразрушаемые полимеры для медицины//Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. – 330 с.

4. Платэ Н.А., Васильев В.В. Биологически активные полимеры. М.: Наука, 1972. – 205 с.

5. Полянский К.Х. и др. Производство молочной кислоты. Известия вузов. Пищевая технология. – 1997. - №1 – с.11-14.

Учебное издание
Составитель
Олег Иванович Тужиков

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ (ПОЛИЛАКТИДА)

*Методические указания
к лабораторному практикуму по дисциплине «Химия биополимеров»*

Темплан 2014 г. (учебно-методическая литература). Поз. № 14.
Подписано в печать 30.04.2014 г. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.

Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 0,70.

Тираж 10 экз. Заказ .

Волгоградский государственный технический университет.
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

Отпечатано в типографии ИУНЛ ВолгГТУ
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 7.