



Институт элементоорганических соединений
им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
(ИНЭОС РАН)

Лаборатория гетероцепных полимеров

Новейшие достижения в области
высокомолекулярных соединений.

Полилактиды: Синтез, свойства, применение

с.н.с., к.х.н. В.В. Истратов

Новые факторы развития химической технологии полимеров



Полилактид \equiv полимолочная кислота

Биопластики (Биоразлагаемые полимеры)

Выделяемые из биомассы

Синтезируемые микроорганизмами

Получаемые традиционным хим. синтезом из полученных биотехнологическим путём мономеров

Получаемые традиционным хим. синтезом из синтетических мономеров

Полисахариды

Белки, липиды

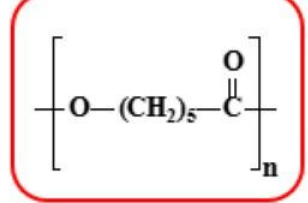
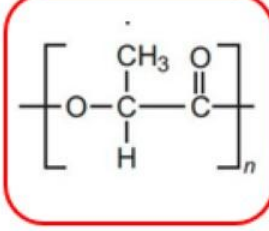
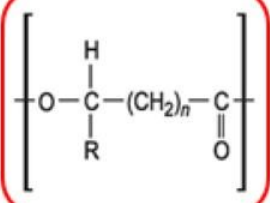
Полигидрокси-алканоаты

Полилактиды

Поликапролактон

Крахмалы, целлюлоза, пектины, хитозан

Животного происхождения: Казеин, коллаген (желатин)
Растительного происхождения: Проламины, глютелины.



Полиэфирамиды
Алифатические сополиэфиры
Ароматические сополиэфиры

Agro-Polymers

Biopolyesters

Полилактид– самый востребованный биоразлагаемый полимер

Преимущества полилактида

Экологичность

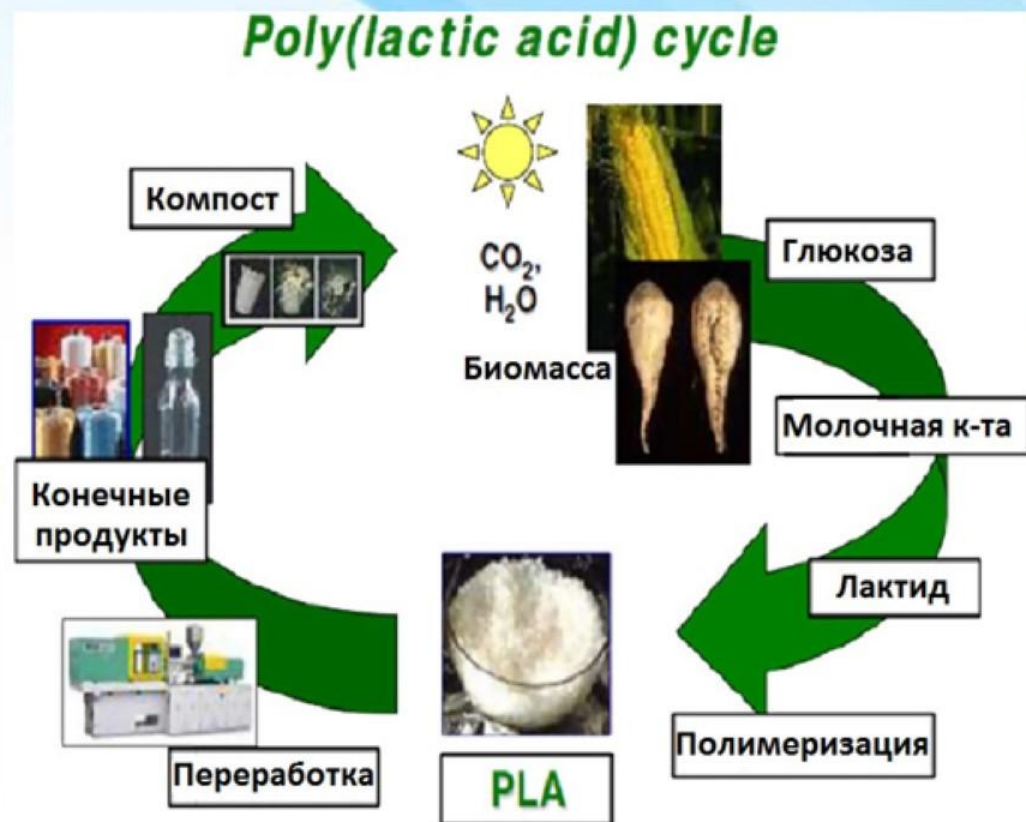
Может быть получен исключительно из возобновляемых источников, возможно почти безотходное использование полимера

Хорошие механические свойства, перерабатываемость

Возможно получение широкого спектра потребительских изделий, можно использовать стандартное оборудование для переработки

Биосовместимость

Нетоксичность как самого полимера, так и продуктов его разложения

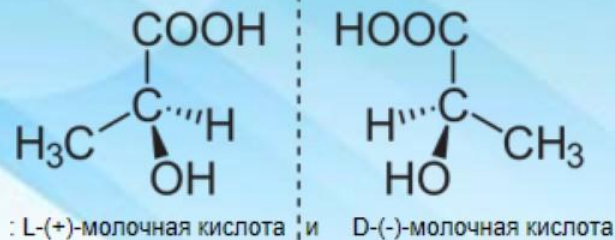


Получение мономера

Молочная кислота (α -оксипропионовая, 2-гидроксипропановая кислота)

Простейшая хиральная карбоновая кислота, может существовать в виде двух энантиомеров: L-(+)-молочной кислоты, D-(-)-молочной кислоты или их рацемической смеси — DL-молочной кислоты. Растворима в полярных растворителях (воде, этаноле, диэтиловом эфире, пр.) и практически нерастворима в неполярных растворителях (бензоле, хлороформе). Энантиомеры из смеси выделяют дробными перекристаллизациями из смеси диэтилового эфира и диизопропилового эфира. Чистые энантиомеры имеют температуру плавления 52,7-52,8 °С. Молочная кислота очень гигроскопична и обычно продается в виде водного раствора с концентрацией ~ 80 масс. %.

Энантиомеры молочной кислоты



Ферментативные способы

Гомоферментативное молочнокислое брожение

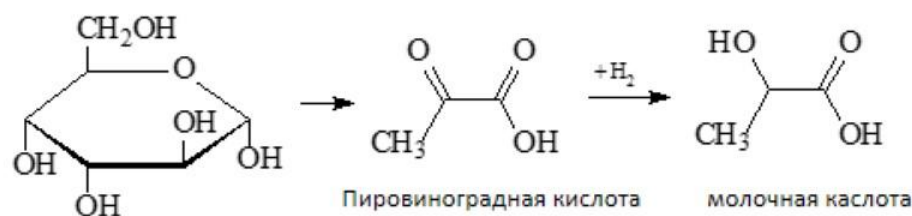


Lactobacillus casei,
L. acidophilus,
Streptococcus lactis



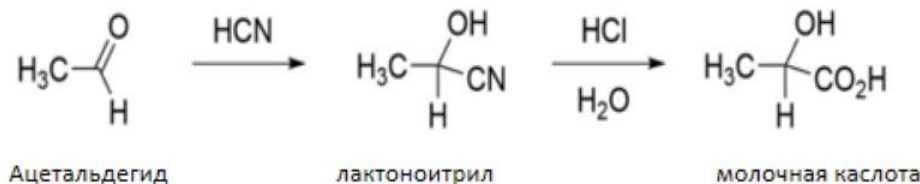
Гетероферментативное молочнокислое брожение

L. fermentum, L.
brevis, Leuconostoc
mesenteroides,
Oenococcus oeni



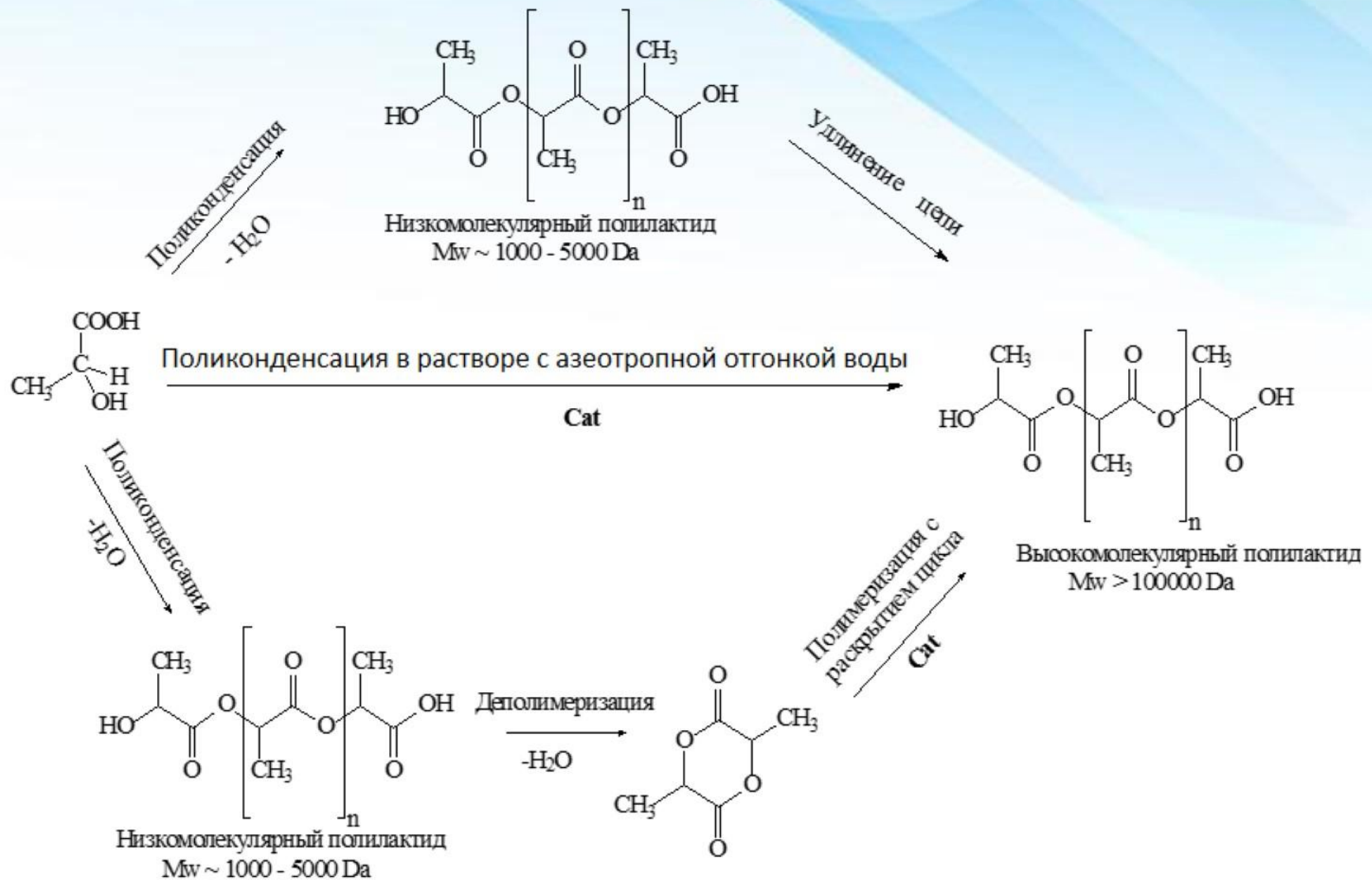
Выход ~ 85 %,
практически чистая
L-молочная кислота

Синтетический способ



Выход ~ 95 %,
Рацемическая смесь
L- и D-молочной кислоты

Методы синтеза полимеров

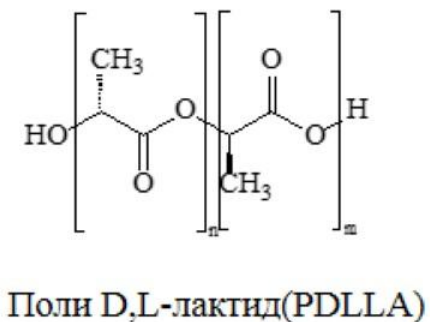
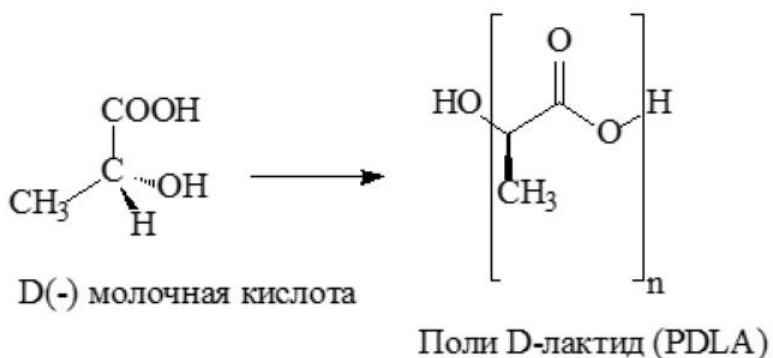
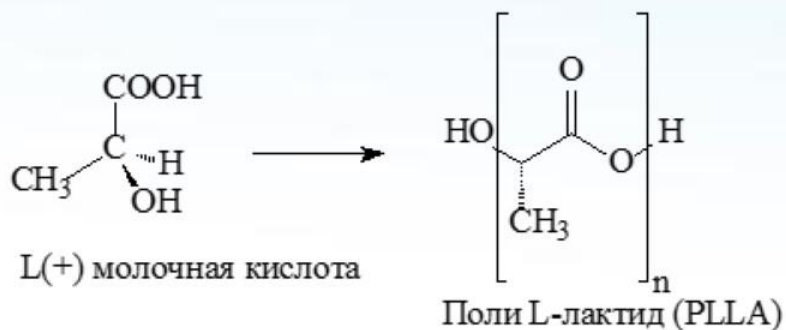


Достоинства и недостатки методов

Синтетический метод	Преимущества метода	Недостатки
Поликонденсация в растворе	Низкая стоимость, лёгкость контроля реакции	Наличие побочных реакций, низкая чистота полимера, низкий молекулярный вес полимера
Удлинение полимерной цепи	Высокий молекулярный вес полимера, возможность варьировать строение полимерной цепи	Сравнительно высокие затраты, наличие побочных реакций, загрязнение окружающей среды, необходимость очистки полимера от сшивающих агентов
Полимеризация раскрытием цикла	Высокий молекулярный вес полимера	Сравнительно высокие затраты, требуется высокая чистота мономера (лактида), необходимость очистки полимера от катализатора
Поликонденсация в растворе азеотропной отгонкой воды	Высокий молекулярный вес полимера	Высокие затраты, долгое время реакции, необходимость стадии извлечения полилактида из растворителя.

Свойства полимеров

И молочная кислота, и её полимер существуют в виде двух L- и D-стереоизомеров:



Свойства	PLLA	PDLA	PDLLA
температура плавления (Tm), °C	170-180	170-180	-
Кристаллическая структура	кристаллический	кристаллический	аморфный
температура разложения °C	200	200	180-200
температура стеклования (Tg), °C	60-65	60-65	50-53
относительное удлинение при разрыве (%)	3,8	3,8	10-12
Half-life в физиологическом растворе при 37°C	4-6 мес	4-6 мес	2-3 мес
прочность на разрыв (МПа)	57 -58	57 -58	50 -55

Достоинства полилактида

- Свойства полилактида сопоставимы со свойствами широко используемых в настоящее время полимеров . Прочность и модуль упругости получаемых из полилактида изделий при комнатной температуре сопоставим с полистиролом (ПС).
- Для производства полилактида требуется меньше энергии (по сравнению с другими пластмассами), при этом материал лучше поддается переработке.
- За счет оптимизации процессов производства молочной и полимолочной кислот и на фоне повышения уровня спроса на полилактид наблюдается снижение цены на этот полимер.
- Продолжающееся развитие сферы производства композитов, нанокompозитов и биокомпозитов приводит к расширению потенциальных сфер применения полилактида.

Недостатки полилактида

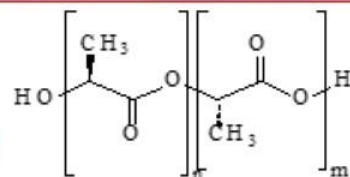
- Имеет низкую температуру стеклования ($T_{ст} \sim 55 \text{ }^{\circ}\text{C}$);
- Материал имеет низкие пластичность, ударную прочность и жесткость, что ограничивает его использование по сравнению с другими термопластами, такими как АБС-пластик;
- По сравнению с ПЭТФ (ароматический полиэфир) полилактид является намного более чувствительным к химическому и биологическому гидролизу; при этом полилактид характеризуется низкой скоростью разложения, которая иногда занимает много лет
- Ограниченные газобарьерные свойства полилактида, которые препятствуют его полному доступу к промышленным секторам, таким как упаковка;
- Полилактид может вызывать воспалительный ответ из тканей живых хозяев из-за его сильной гидрофобности, имеющей низкое сродство к клеткам, при использовании в качестве материала для тканевой инженерии.

Улучшение свойств полилактида

Свойства полилактида могут изменяться и улучшаться за счет использования добавок и за счет разработки полимерных смесей на его основе. Ниже представлено несколько примеров подобных усовершенствований.

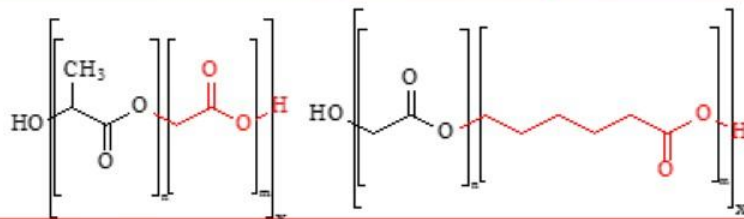
Получение блоксополимеров с различным соотношением сомономеров (из смеси L- и D,L- лактида) →

варьирование степени кристалличности, скорости разложения



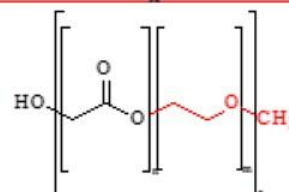
Получение сополимеров с другими оксикислотами (гликолидом, капролактоном и т.д.) →

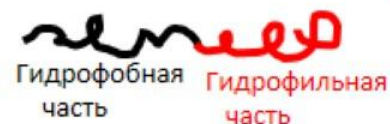
варьирование степени кристалличности, скорости разложения, прочностных характеристик



Получение блоксополимеров с гидрофильными полимерами (Полиэтиленгликолем, полиглицерином, пр.) →

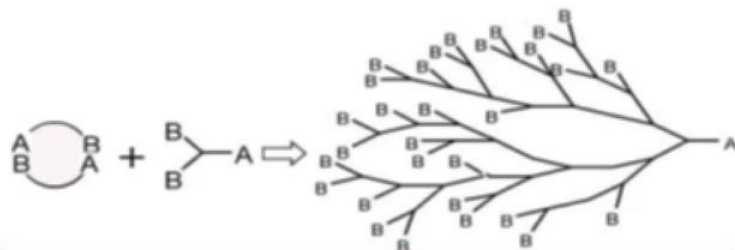
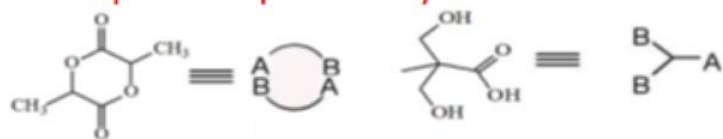
варьирование биосовместимости, скорости разложения




Гидрофобная часть Гидрофильная часть

Разветвление полимерной цепи →

варьирование степени кристалличности, геометрии макромолекулы



Пластификация (сложные эфиры, полиэтиленгликоль) →

увеличение эластичности
Введение наполнителей (CaCO₃, крахмал, глина) →

увеличение ударной прочности
Получение нанокомпозитов (коллоидный диоксид кремния, пластинчатая глина и т.д.) →

улучшение механических, барьерных, оптических и теплофизических свойств

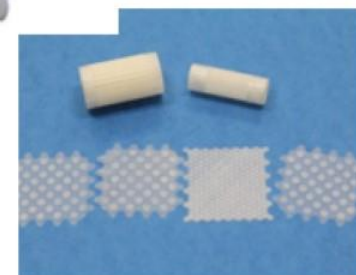
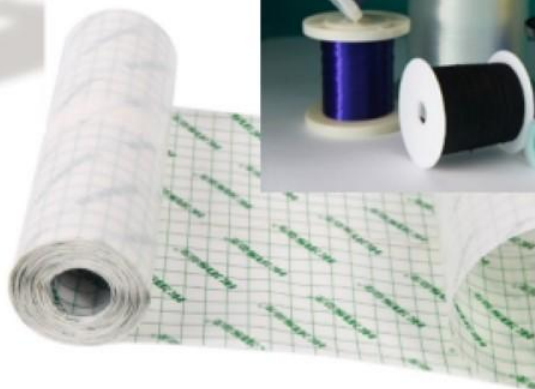
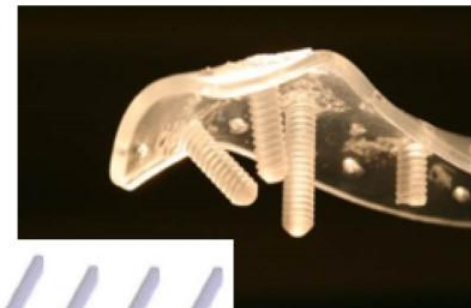
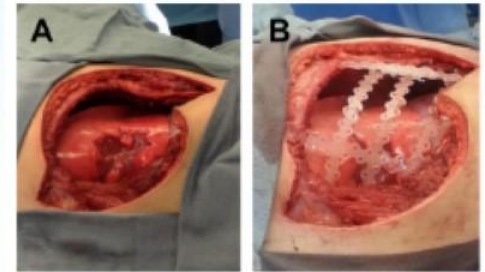
Основные области применения полилактида

Биология, медицина:

Получение биоабсорбируемых имплантатов и медицинских устройств (фиксационные стержни, пластины, штифты, винты, шовные материалы и т.д.)

Получение медицинских мембран (например, покрывных материалов для ран)

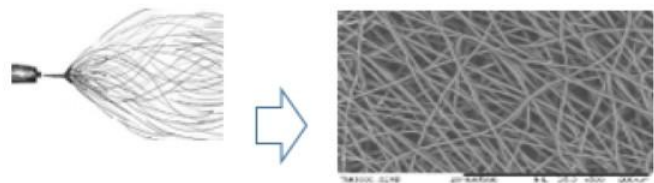
Можно не удалять после использования – с течением времени рассасываются, замещаясь тканями организма



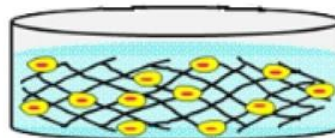
Основные области применения полилактида

Получение изделий для регенерации поврежденных тканей

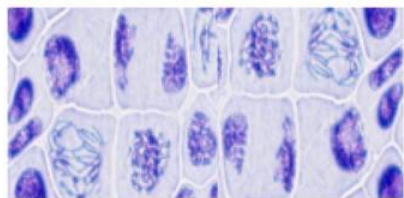
(изолированные клетки не могут сами образовать нормально функционирующие ткани)



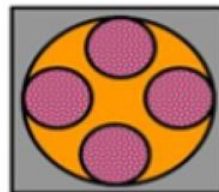
Электроформование полилактидной матрицы



Заселение матрицы клетками



Забор клеточной ткани



Рост ткани в биореакторе

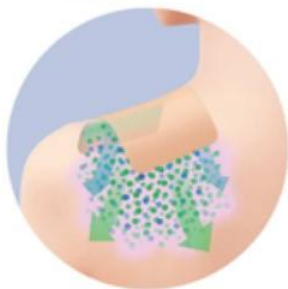


Имплантация органа пациенту

Получение полимерных систем доставки лекарственных препаратов

Трансдермальные

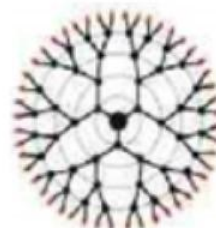
Микро- и наноразмерные



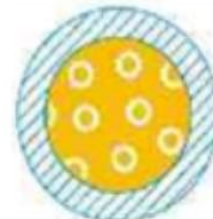
Мицеллы



Везикулы



Разветвлённые
макромолекулы



Микро- и
нанокапсулы



Микро- и
наносферы

Основные области применения полилактида

- Производство упаковки, контактирующей с пищевыми продуктами
- Получения автомобильных деталей, а также компонентов электрических и электронных устройств
- Получении тканей для производства одежды, ковров, постельных принадлежностей, матрасов
- Получения защитных пленок для мульчирования и компостируемых мешков для садовых отходов/мусора, изоляционных материалов





Спасибо за внимание!