

ПОЛУЧЕНИЕ ОЛИГОМЕРА МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

В.Н. Глотова, В.Т. Новиков, Т.В. Ушакова

Валентина Николаевна Глотова *, Татьяна Владимировна Ушакова

Инженерная школа природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина 43а, Томск, Российская Федерация, 634050

E-mail: glotovavn@gmail.com*, ushakovatv@sibmail.com

Виктор Тимофеевич Новиков

Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина 43а, Томск, Российская Федерация, 634050

E-mail: vikt46@yandex.ru

Исследован процесс получения олигомера молочной кислоты, как промежуточного продукта для синтеза биоразлагаемого полилактида. Синтез олигомера осуществляли с использованием азеотропной отгонки воды. В качестве азеотропообразующих веществ были использованы ароматические углеводороды: толуол, хлорбензол, бромбензол и о-дихлорбензол, образующие гетероазеотропы с водой, что позволяло контролировать объем отгоняемой воды. В работе сравнивалось время получения олигомера молочной кислоты в присутствии ароматических углеводородов и без них. Для этой оценки синтез олигомера проводили в роторно-пленочном испарителе и в лабораторной установке для дистилляции в присутствии катализатора (ZnO в количестве 1,5%). Показано, что применение азеотропной отгонки воды из реакционной массы, позволяет сократить время синтеза олигомера по сравнению со стандартной дистилляцией воды из раствора молочной кислоты. Это осуществляется за счет снижения вязкости реакционной массы, что улучшает тепло- и массообмен в реакторе. Эти факторы способствуют увеличению скорости дистилляции растворной воды, а также воды, которая выделяется в процессе поликонденсации молочной кислоты. При этом также увеличивается выход олигомера. Текущий контроль концентрирования водного раствора молочной кислоты и реакции получения олигомера осуществляли по скорости дистилляции воды из реактора и по изменению молекулярной массы олигомера. Методом гель-проникающей хроматографии определена молекулярная масса полученных олигомеров молочной кислоты. Она достигала 1600 г/моль. В данных условиях получается олигомер молочной кислоты линейного строения. ИК-спектр олигомера молочной кислоты свидетельствует об одновременном протекании процессов концентрирования раствора молочной кислоты и ее поликонденсации.

Ключевые слова: молочная кислота, олигомолочная кислота, полимолочная кислота, полилактид, биоразлагаемые полимеры

PREPARATION OF LACTIC ACIDOLIGOMER

V.N. Glotova, V.T. Novikov, T.V. Ushakova

Valentina N. Glotova*, Tatyana V. Ushakova

Engineering School of Natural Resources, National Research Tomsk Polytechnic University, Lenin ave., 43a, Tomsk, 634050, Russia,

E-mail: glotovavn@gmail.com*, ushakovatv@sibmail.com

Viktor T. Novikov

Research School of Chemical and Biomedical Technologies, National Research Tomsk Polytechnic University, Lenin ave., 43a, Tomsk, 634050, Russia

E-mail: vikt46@yandex.ru

The process of obtaining of lactic acid oligomer as by-product for synthesis of biodegradable polylactide was investigated. Synthesis of oligomer was carried out by azeotropic distillation of water. Aromatic hydrocarbons such as toluene, chlorobenzene, bromobenzene and o-dichlorobenzene were used. They form heteroazeotropes. This allowed to control the volume of distilled water. The time of obtaining of oligomer of lactic acid in presence aromatic hydrocarbons and without them was compare in the article. The reaction of obtaining of oligomer was carried out in a rotary vacuum evaporator and in laboratory distillation installation in presence of catalyst (ZnO in the amount of 1.5% by weight) for reaction assessment. It was shown that the using of azeotropic distillation of water from reaction mass allow to reduce the time of oligomer synthesis compared to standard distillation of water from the lactic acid solution. It implements by reducing of viscosity of reaction mass that improves heat and mass transfer in the reactor. These factors contribute to increase rate of distillation of solution water and water which release in the process of polycondensation of lactic acid. The oligomer yield also increases. The actual control of concentrating of the aqueous solution of lactic acid and the oligomer obtaining reaction carried out according to the rate of distillation of the water from the reactor. Also the control was carried out by changing the molecular weight of the oligomer. The molecular weight of the oligomers obtained was determined by gel permeation chromatography. It reached 1600 g/mol. Lactic acid oligomer of a linear structure was obtained under these conditions. IR spectra of the oligomer of lactic acid indicate the simultaneous process of concentration of the lactic acid solution and polycondensation of lactic acid.

Key words: lactic acid, oligolacticacid, polylacticacid, biodegradable polymers

Для цитирования:

Глотова В.Н., Новиков В.Т., Ушакова Т.В. Получение олигомера молочной кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 6. С. 23–28

For citation:

Glotova V.N., Novikov V.T., Ushakova T.V. Preparation of lactic acidoligomer. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 6. P. 23–28

ВВЕДЕНИЕ

Биоразлагаемые полимеры широко используются для изготовления экологического упаковочного материала и тары различного назначения, текстильных материалов, изделий для химической, автомобильной, строительной промышленности. Благодаря биосовместимости и биорезорбируемости данного вида полимеров, изделия из них активно применяются в медицинской практике и стоматологии [1-5]. Наиболее привлекательным полимером для этих целей является полилактид (ПЛ) и сополимеры на его основе. Первой стадией синтеза ПЛ является концентрирование водного раствора молочной кислоты (МК) с одновременной поликонденсацией МК с образованием олигомера. При этом существенно увеличивается вязкость реакционной массы. Это ухудшает тепло- и массообмен, затрудняет отгонку растворной и реакционной воды, что увеличивает время процесса образования олигомера. Для устранения этих недостатков в синтезе олигомера МК применяют различные способы, в том числе используют азеотропную отгонку воды (АОВ) с различными катализаторами и в разных условиях [6-9], но в перечисленных работах не проводится оценка по времени процесса

концентрирования с применением АОВ по сравнению со стандартным способом концентрирования МК. Поэтому возникает необходимость исследования процесса концентрирования водного раствора МК и дальнейшей поликонденсации при получении олигомера с применением АОВ с целью оценки эффективности процесса.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали водный раствор 80% L-молочной кислоты (M.C.D.Import&Export GmbH, Germany), толуол (ГОСТ 5789-78), хлорбензол (ГОСТ 646-84), бромбензол (ТУ 6-09-3774-74), тетрахлаорметан ГОСТ 20288-74.

Синтез олигомеров МК осуществлялся: 1) в роторно-вакуумном испарителе Heidolph Hei-VAP. В колбу загружали 30 мл МК, концентрирование проводили в интервале температур 100...180 °С и при давлении от атмосферного до 20 мбар, число оборотов колбы в минуту - 60.

2) на стандартной установке для перегонки жидкостей, состоящей из круглодонной колбы, снабженной термометром, прямым холодильником, электромагнитной мешалкой (ИКАС-MAGHS7), колбой-приемником в интервале температур 70...100 °С и вакууме 15...30 мбар.

Таблица 1

Состав товарной 90% МК

Table 1. Commercial composition of 90% of LA

TA	HL1	HL2	HL3	HL4	HL5	W	P
90	65,51	17,33	3,68	0,71	0,13	12,64	1,172

где TA – общая концентрация МК, % вес.; HL1 – концентрация мономерной МК, % масс.; HL2 – концентрация лактоилмолочной кислоты, % вес/вес.; HL3 – концентрация лактоиллактоилмолочной кислоты, % вес/вес.; HL4 – олигомер со средним молекулярным весом 306; HL5 – олигомер со средним молекулярным весом 378; W – процент воды; P – степень полимеризации (TA/FA)

TA – total concentration of LA, weight %; HL1 – concentration of monomeric LA weight %; HL2 – concentration of lactoyl lactic acid weight %; HL3 – concentration of lactoyl lactoyl lactic acid, weight %; HL4 – oligomer with an average molecular weight of 306; HL5 – oligomer with an average molecular weight of 378; W – water percent; P – polymerization degree

Таблица 2

Параметры процесса получения олигомера из раствора МК

Table 2. Parameters of the oligomer preparation process from the LA solution

Способ получения олигомера	τ_1 , мин	τ_2 , мин	ω , %
1	305±10	615±10	85
2	60±10	150±15	90
3	20±7	80±10	97

где τ_1 – время концентрирования, мин; τ_2 – общее время получения олигомера, мин (концентрирования и поликонденсации); ω – выход олигомера, %

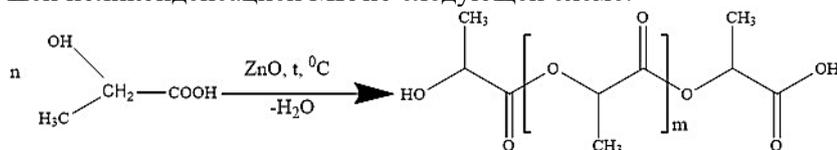
τ_1 – concentration time, min; τ_2 – the total time of receipt of the oligomer, min (concentration and polycondensation); ω – oligomer yield

При использовании АОВ синтез олигомера осуществляли по п.2 с той разницей, что к МК добавляли расчетное количество растворителя, основываясь на данных по составу азеотропа [10], взятого с избытком 20...60%; смесь нагревали до температуры кипения азеотропной смеси.

Процесс концентрирования считали законченным после прекращения интенсивного отгона дистиллята, после чего добавляли катализатор (ZnO) в количестве 1,5% от массы сконцентрированной МК. Для изучения свойств полученного олигомера очистку от примесей, в том числе от катализатора, осуществляли методом переосаждения из хлороформа избытком этилового спирта. Концентрацию МК в дистилляте после процессов концентрирования и поликонденсации определяли методом титрования по ГОСТ 490-2006. Температуру плавления олигомеров определяли с помощью термоанализатора с масс-спектрометром ТГ/ДСК/ДТА. Молекулярно-массовое распределение полученных олигомеров оценивали на гелепроникающем хроматографе Agilent Technologies 1260 Infinity. Колонка GPC/SEC (стирогель), длина 300 мм, внутренний диаметр 7,5 мм, скорость элюента (хлороформ) 1 мл/мин, калибровка по стандартам полистирола с известной молекулярной массой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Олигомер МК получают в качестве промежуточного продукта в синтезе полилактида концентрированием водного раствора МК и дальнейшей поликонденсацией МК по следующей схеме:



Для удаления воды из раствора МК обычно используют атмосферную и вакуумную дистилляцию с постепенным повышением температуры до 180 °C [11]. Известно [12], что уже в 90% товарной МК содержатся продукты конденсации МК в следующих количествах (табл. 1).

С целью уменьшения времени реакции представляло интерес провести эту реакцию в присутствии растворителя, который может также удалять воду из реакционной массы в виде азеотропа. Для оценки эффективности этого варианта реакции концентрирования водного раствора МК проводили следующими способами (табл. 2): на лабораторной установке для перегонки жидкостей (1); в роторно-вакуумном испарителе (2) и в роторно-вакуумном испарителе с АОВ с применением тетрагидрометана (3).

Полученные данные показывают (табл. 2),

что процесс концентрирования и поликонденсации раствора МК на лабораторной установке при атмосферном давлении составляет более 10 ч. При использовании роторно-вакуумного испарителя улучшается тепло и массообмен в реакционной среде, вследствие чего время удаления растворной воды в процессе концентрирования сокращается до 1 ч. В случае использования тетрагидрометана в качестве азеотропообразователя (АО) время процесса уменьшается до 20 мин. Для более точного контроля реакции концентрирования при использовании АОВ все дальнейшие исследования осуществляли на лабораторной установке для простой перегонки (ввиду особенности конструкции холодильника роторно-вакуумного испарителя).

Для удаления свободной и реакционной воды из товарного водного раствора МК с помощью АОВ использовали ароматические углеводороды (табл. 3), которые образуют низкокипящие гетероазеотропные смеси с водой.

Поскольку границу стадий концентрирования и поликонденсации достаточно трудно разделить, ориентиром завершения процесса удаления растворной воды являлось окончание интенсивного отгона воды из реакционной смеси (рис. 1). При этом для исключения внесения различных влияний на реакционную среду отогнанный и выделенный АО не возвращали в реакционную колбу. Контроль реакции осуществляли посредством определения объема (V) отгоняемого дистиллята (рис. 1). Объем дистиллята, состоящего из растворителя и воды, измеряли с интервалом в 5 мин. Это позволило осуществить достаточно быстрый замер количества дистиллята, воды и растворителя, поскольку использовались гетероазетропы. После окончания стадии концентрирования раствора МК добавляли расчетное количество катализатора и проводили дальнейшую поликонденсацию (табл. 3). Использование катализаторов на стадии поликонденсации МК позволяет существенно увеличить скорость этой реакции [1,13], что в свою очередь позволяет экономить энергоресурсы.

Полученные результаты (табл. 3) свидетельствуют, что использование ароматических углеводородов и их хлор- и бромпроизводных позволяют ускорить процесс концентрирования и получения олигомера МК почти в 4 раза по сравнению с дистилляцией раствора МК при атмосферном давлении. Для снижения температуры процесса, а также уменьшения вязкости реакционной среды АО добавляли в реакционную среду в самом начале процесса, хотя имеется исследование [14], в котором растворитель для АОВ добавляют только после отгонки свободной (растворной воды). И при этом отмечалось, что использование ксилола на первой стадии удаления свободной воды не приводит к существенному увеличению молекулярной массы олигомера, несмотря на то, что процесс поликонденсации МК был осуществлен свыше 8 ч при температуре процесса 130...140 °С.

Как видно из рис. 1, наиболее интенсивно отгоняется дистиллят в течение 20...30 мин (свободная растворная вода и толуол), после чего объем дистиллята уменьшается, т.к. при поликонденсации МК выделяется небольшое количество реакционной воды за все время реакции.

Таким образом, при использовании азеотропной отгонки воды в синтезе олигомера значительно сокращается время отгонки растворной воды и воды, выделившейся при поликонденсации.

Таблица 3

Характеристики процесса получения олигомера МК с АОВ при атмосферном давлении
Table 3. Characteristics of the preparation process of the LA oligomer with azeotropic distillation of water at atmospheric pressure

Система	τ_1 , мин	τ_2 , мин	t , °С	ω , %
1	305±10	310±10	160	90
2	85±10	80±10	120	97
3	90±10	100±10	145	95
4	80±10	80±15	140	98
5	180±10	110±10	160	95

1, 2, 3, 4, 5 – система из МК, МК и толуола, МК и хлорбензола, МК и бромбензола, МК и дихлорбензола соответственно; τ_1 и τ_2 – время концентрирования и поликонденсации соответственно, мин; t – температура плавления олигомера, °С; ω – выход олигомера, %

1, 2, 3, 4, 5 – system from LA, LA and toluene, LA and brombenzene, LA and dichlorobenzene, respectively. τ_1 and τ_2 – time of concentration and polycondensation, respectively, min; t – temperature of polymer melting, °С; ω – oligomer yield, %.

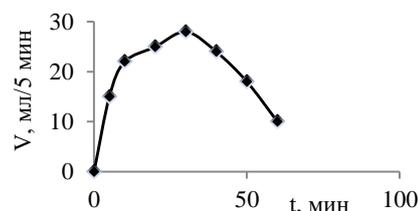


Рис. 1. Изменение объема дистиллята (V , мл/5 мин) во времени (t , мин) при использовании толуола

Fig. 1. The change in distillate volume (V , ml/5 min) over the time (min) at toluene use

Концентрацию МК в отогнанной воде определяли методом титрования. Установлено, что содержание МК в дистилляте варьируется в пределах 1,6...4,7%, что совпадает с ранее полученными данными [15].

Контроль процесса получения олигомера МК осуществляли по ММ олигомера. Наблюдается рост ММ олигомера с увеличением времени процесса (рис. 2).

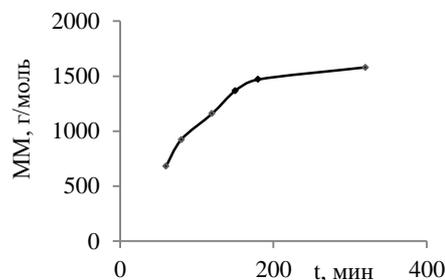


Рис. 2. Зависимость ММ олигомера (ММ, г/моль) от времени олигомеризации МК (t , мин)

Fig. 2. Dependence of oligomer MW (MW, g/mol) on the LA oligomerization time (t , min)

Структуру полученного линейного олигомера МК подтверждали методом ИК-спектроскопии (рис. 3), с использованием литературных данных [16-18].

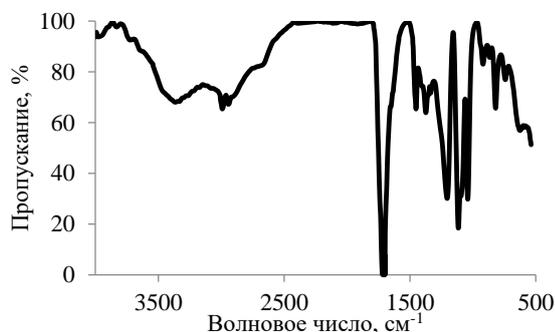


Рис. 3. ИК спектр олигомера МК
Fig. 3. IR spectrum of LA oligomer

На ИК спектре полученного олигомера (рис. 3) присутствуют характеристические полосы поглощения в области $1714,99\text{ см}^{-1}$, относящиеся к колебаниям функциональной группы C=O , а также полоса $2992,07\text{ см}^{-1}$, относящаяся к колебаниям связей C-H , и $1452,63\text{ см}^{-1}$ – к колебаниям группы C-CH_3 . Эти данные указывают на образование олигомера молочной кислоты, что согласуется с литературными данными [16-18]: полосы поглощения в области спектра $2999,31\dots 2988,7\text{ см}^{-1}$; $1759,22\dots 1716,98\text{ см}^{-1}$; $1456,26\dots 1453\text{ см}^{-1}$, принадлежащие к колебаниям функциональных групп C-H ; C=O ; C-CH_3 соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Auras R.** Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications. John Wiley & Sons, Inc. 2010. P. 499.
2. **Groot Wim, Krieken J., Sliekersl O., Sicco de Vos.** Production and Purification of Lactic Acid and Lactide. In: Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications. John Wiley & Sons, Inc. 2010. P. 3–17. DOI: 10.1002/9780470649848.ch1.
3. **Дженкинс М.** Полимеры в биологии и медицине. М.: Научный мир. 2011. 255 с.
4. **Севастьянов В.И.** Технологии тканевой инженерии и регенеративной медицины. *Вестн. трансплант. и искусств. органов.* 2014. Т. XVI. № 3. С. 93–108. DOI: 10.15825/1995-1191-2014-3-93-108.
5. **Медвецкий А.И., Компанцев В.А., Щербаклова Л.И., Маркова О.М.** Полимерные соединения: методы получения и характеристики основных типов транспортных систем на их основе. *Современ. пробл. науки и образования.* 2013. № 3. С. 38.
6. **Yuji Terado.** Pat. US 6140468. 2000.
7. **Ciechanska D.** Pat. EP 2135887 A1. 2009.
8. **Mueller V.** Pat. DE 19902879 A1. 2000.

Также надо отметить, что при использовании оксидных катализаторов образуется преимущественно линейный олигомер МК, а для синтеза циклических олигомеров МК используют катализаторы на основе комплексов щелочно-земельных металлов и лантаноидов [19, 20].

ВЫВОДЫ

Применение АОВ при получении олигомера молочной кислоты позволило увеличить эффективность удаления воды из реакционной массы, и в результате этого значительно сократить время получения олигомера (более чем в 3 раза). При этом при использовании АОВ выход олигомера молочной кислоты увеличивается по сравнению с выходом олигомеров, полученных термической конденсацией молочной кислоты, вероятно, за счет уменьшения побочных реакций, которые протекают при длительном нагревании МК при более высокой температуре.

Это исследование финансировалось Министерством образования и науки Российской Федерации в рамках Федеральной целевой программы (Соглашение 14.575.21.0140, уникальный идентификатор RFMEF157517X0140) и проводилось в Томском политехническом университете.

This work was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, Federal Target Program (agreement N 14.575.21.0140, unique identifier RFMEF157517X0140).

REFERENCES

1. **Auras R.** Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications. John Wiley & Sons, Inc. 2010. P. 499.
2. **Groot Wim, Krieken J., Sliekersl O., Sicco de Vos.** Production and Purification of Lactic Acid and Lactide. In: Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications. John Wiley & Sons, Inc. 2010. P. 3–17. DOI: 10.1002/9780470649848.ch1.
3. **Jenkins M.** Polymers in biology and medicine. M.: Nauchnyi mir. 2011. 255 p. (in Russian).
4. **Sevastianov V.I.** Technologies of tissue engineering and regenerative medicine. *Vestn. Transplant. Iskusstv. Organov.* 2014. V. XVI. N 3. P. 93-108 (in Russian). DOI:10.15825/1995-1191-2014-3-93-108.
5. **Medvetsky A.I, Kompantsev V.A, Shcherbakova L.I, Markova O.M.** Polymeric compounds: methods of obtaining and characteristics of the main types of transport systems based on them. *Sovrem. Probl. Nauki Obrazovaniya.* 2013. N 3. P. 38 (in Russian).
6. **Yuji Terado.** Pat. US 6140468. 2000.
7. **Ciechanska D.** Pat. EP 2135887 A1. 2009.
8. **Mueller V.** Pat. DE 19902879 A1. 2000.

9. **Bhushan Choubisa, Mayank Patel, Bharatkumar Dholakiya.** Synthesis and characterization of polylactic acid (PLA) using a solid acid catalyst system in the polycondensation method. *Res Chem Intermed.* 2013. N 39. P. 3063–3070. DOI 10.1007/s11164-012-0819-z.
10. **Хорсли Л.** Таблицы азеотропных смесей. М.: Изд-во ИЛ. 1951. 294 с.
11. **Прохоров А.В., Варламова Е.В., Сучков Ю.П., Козловский Р.А., Швец В.Ф.** Разработка технологии получения лактида. *Усп. в химии и хим. технологии.* 2005. Т. XIX. № 8 (56).
12. **Greg Batcheller.** Pat. EP 2142186 B1. 2008.
13. **Madhavan Nampoothiri K., Nimisha Rajendran Nai, Rojan Pappy John.** An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Biores. Technol.* 2010. V. 101. P. 8493–8501.
14. **Proikakis C.S., Tarantili P.A., Andreopoulos A.G.** Synthesis and characterization of low molecular weight polylactic acid. *J. Elastom. Plast.* 2002. V. 34. DOI: 10.1106/009524402021336.
15. **Глотова В.Н., Новиков В.Т., Яркова А.В., Иженбина Т.Н., Гордеева О.С.** Концентрирование растворов молочной кислоты для получения лактида. *Фундаментал. исслед.* 2013. № 8. Ч. 3. С. 580 – 584.
16. **Woo Lee H., Insyani R., Prasetyo D., Prajitno H., Sitompul J.** Molecular weight and structural properties of biodegradable PLA synthesized with different catalysts by direct melt polycondensation. *J. Eng. Technol. Sci.* 2015. V. 47. N 4. P. 364–373.
17. **Choksi N., Desai H.** Synthesis of biodegradable polylactic acid polymer by using lactic acid monomer. *J. Appl. Chem.* 2017. V. 13. N 2. P. 377–384.
18. **Donald Garlotta.** A literature review of Poly(Lactic Acid). *J. Polym. Environ.* 2001. V. 9. N 2. P. 63–84.
19. **Osaka I., Watanabe M., Takama M., Murakami M., Arakawa R.** Characterization of linear and cyclic polylactic acids and their solvolysis products by electrospray ionization mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.* 2006. V. 41. P. 1369–1377.
20. **Bonnet F., Stoffelbach F., Fontaine G., Bourbigot S.** Continuous cyclo-polymerisation of L-lactide by reactive extrusion using atoxic metal-based catalysts: easy access to well-defined polylactide macrocycles. *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 31303–31310.
9. **Bhushan Choubisa, Mayank Patel, Bharatkumar Dholakiya.** Synthesis and characterization of polylactic acid (PLA) using a solid acid catalyst system in the polycondensation method. *Res Chem Intermed.* 2013. N 39. P. 3063–3070. DOI 10.1007/s11164-012-0819-z.
10. **Horsley L.** Tables of azeotropic mixtures. M.: Izd-vo IL. 1951. 294 p. (in Russian).
11. **Prokhorov A.V, Varlamova E.V, Suchkov Yu. P., Kozlovsky R.A, Shvets V.F.** Development of technology for lactide production. *Usp. Khim. Khim. Tekhnol.* 2005. V. XIX. N 8 (56) (in Russian).
12. **Greg Batcheller.** Pat. EP 2142186 B1. 2008.
13. **Madhavan Nampoothiri K., Nimisha Rajendran Nai, Rojan Pappy John.** An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Biores. Technol.* 2010. V. 101. P. 8493–8501.
14. **Proikakis C.S., Tarantili P.A., Andreopoulos A.G.** Synthesis and characterization of low molecular weight polylactic acid. *J. Elastom. Plast.* 2002. V. 34. DOI: 10.1106/009524402021336.
15. **Glotova V.N., Novikov V.T., Yarkova A.V., Izhennina T.N., Gordeeva O.S.** Concentration of lactic acid solutions to produce of lactide. *Fundamental. Issled.* 2013. N 8. Part 3. P. 580–584 (in Russian).
16. **Woo Lee H., Insyani R., Prasetyo D., Prajitno H., Sitompul J.** Molecular weight and structural properties of biodegradable PLA synthesized with different catalysts by direct melt polycondensation. *J. Eng. Technol. Sci.* 2015. V. 47. N 4. P. 364–373.
17. **Choksi N., Desai H.** Synthesis of biodegradable polylactic acid polymer by using lactic acid monomer. *J. Appl. Chem.* 2017. V. 13. N 2. P. 377–384.
18. **Donald Garlotta.** A literature review of Poly(Lactic Acid). *J. Polym. Environ.* 2001. V. 9. N 2. P. 63–84.
19. **Osaka I., Watanabe M., Takama M., Murakami M., Arakawa R.** Characterization of linear and cyclic polylactic acids and their solvolysis products by electrospray ionization mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.* 2006. V. 41. P. 1369–1377.
20. **Bonnet F., Stoffelbach F., Fontaine G., Bourbigot S.** Continuous cyclo-polymerisation of L-lactide by reactive extrusion using atoxic metal-based catalysts: easy access to well-defined polylactide macrocycles. *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 31303–31310.

Поступила в редакцию (Received) 10.07.2018

Принята к опубликованию (Accepted) 22.04.2019