

ПОЛУЧЕНИЕ ЛАКТИДА МЕТОДОМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОТХОДОВ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА

Т.Н. Волгина, В.В. Кревсун

Татьяна Николаевна Волгина (ORCID 0000-0003-2047-1400), Валерия Викторовна Кревсун (ORCID 0000-0002-3220-8549)*

Отделение химической инженерии, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, Российская Федерация, 634050

E-mail: Volgina_t@mail.ru, vkrevsun@gmail.com*

В работе представлена сравнительная оценка результатов термокаталитической деструктивной переработки различных полимерных отходов на основе биоразлагаемого полимера полилактида до мономера – лактида, который может быть использован в качестве вторичного сырья для производства полимера, наряду с первичным сырьем растительного происхождения. В качестве полимерных отходов были использованы: некондиционный полилактид, пластины из полилактида, полученные методом горячего прессования, филламент для 3D-печати и изделия из полилактида, изготовленные методом 3D-печати. В результате деструкции полимерных отходов различного типа при температуре 180–250 °С в присутствии оксида цинка в качестве катализатора получен лактид-сырец с выходом 72–83%. Выход чистого лактида, после проведения перекристаллизации лактида-сырца из этанола и этилацетата, превысил 40% масс. Методом газовой хроматографии установлено, что получаемый продукт содержит остаточные количества примесей мезо-лактида, молочной кислоты и ее линейных олигомеров. Проанализирован характер влияния типа исходного полимерного сырья на выход и качество мономера. При деструкции полилактида, подвергавшегося предварительной переработке в условиях высоких температур и механических воздействий (методом экструзии при 3D-печати и методом горячего прессования), выход лактида-сырца оказался ниже, мономер характеризовался более высоким содержанием примесей, способных привести к нарушению стереорегулярности и снижению молекулярной массы синтезируемого из него полимера. С целью оценки возможности использования полученного из полимерных отходов мономера для синтеза полилактида, лактид подвергнут полимеризации в присутствии октоата олова в качестве катализатора. Удалось получить продукт со среднечисловой и среднемассовой молекулярными массами порядка 9,7 кДа и 16,3 кДа соответственно.

Ключевые слова: полилактид, полимерные отходы, термокаталитическая деструкция, лактид

OBTAINING LACTIDE BY CATALYTIC DEPOLYMERIZATION OF POLYMER WASTES BASED ON POLYLACTIDE

T.N. Volgina, V.V. Krevsun

Tatyana N. Volgina (ORCID 0000-0003-2047-1400), Valeriia V. Krevsun (ORCID 0000-0002-3220-8549)*

Division for Chemical Engineering, National Research Tomsk Polytechnic University, Lenin ave. 30, Tomsk, 634050, Russia

E-mail: Volgina_t@mail.ru, vkrevsun@gmail.com*

This paper presents a comparative assessment of the results of thermocatalytic recycling of polymer wastes based on polylactide, a biodegradable polymer, to a monomer (lactide), which can be used as a secondary raw material, along with primary plant resources, to produce polylactide. Off-grade polylactide, polylactide sheets obtained by hot pressing, a filament for 3D printing and polylactide items made by 3D printing were used as polymer wastes. Crude lactide was ob-

tained with a yield of 72–83% by the destruction of polymer wastes at a temperature of 180–250 °C in the presence of zinc oxide as a catalyst. The yield of purified lactide after crude lactide recrystallization from ethanol and ethyl acetate exceeded 40%. By gas chromatography, the product was found to contain residual amounts of meso-lactide, lactic acid and lactic acid linear oligomers impurities. The influence of the type of the raw polymer on the yield and quality of the monomer was analyzed. The destruction of polylactide previously treated at a high temperature and under mechanical force (by the methods of extrusion during 3D printing and hot pressing) was characterized by a lower yield of crude lactide and obtaining of the monomer with a higher content of impurities capable of violating the stereoregularity and reducing the molecular weight of the polymer synthesized from lactide. In order to assess the possibility of using the monomer obtained from polymer waste for the synthesis of polylactide, lactide was subjected to polymerization in the presence of stannous octoate as a catalyst. A product with a number average and weight average molecular weight of about 9.7 kDa and 16.3 kDa, respectively, was obtained.

Key words: polylactide, polymer wastes, thermocatalytic destruction, lactide

Для цитирования:

Волгина Т.Н., Кревсун В.В. Получение лактида методом каталитической деполимеризации отходов полимеров на основе полилактида. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 10. С. 113–119. DOI: 10.6060/ivkkt.20226510.6631.

For citation:

Volgina T.N., Krevsun V.V. Obtaining lactide by catalytic depolymerization of polymer wastes based on polylactide. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 10. P. 113–119. DOI: 10.6060/ivkkt.20226510.6631.

ВВЕДЕНИЕ

К числу глобальных экологических вызовов относится решение проблемы загрязнения окружающей среды отходами пластиков, характеризующихся низкой способностью к разложению в естественных природных условиях. Одним из реализующихся подходов к решению данной проблемы является замещение традиционных полимеров, главным образом в сфере производства изделий одноразового применения, на биоразлагаемые полимерные материалы [1-3]. К числу наиболее распространенных биоразлагаемых полимеров относится полилактид (ПЛА), представляющий собой полиэфир молочной кислоты.

Полилактид применяется для производства изделий медицинского назначения (хирургических нитей, стентов, скаффолдов, имплантатов, капсул для лекарственных препаратов и др.) [4, 5], твердой упаковки, упаковочной пленки, одноразовой посуды, корпусов электронных устройств, дренажных материалов и пленок для мульчирования [6], используется в качестве расходного материала в 3D-печати по технологии FDM для быстрого прототипирования [7, 8]. В 2021 году по данным ассоциации «European Bioplastics» объемы производства данного полимера превысили 0,45 млн т. Процесс производства полилактида многостадийный, первичным сырьем выступают возобновляемые растительные ресурсы. Из них

получают молочную кислоту, после чего следуют этапы поликонденсации молочной кислоты с образованием олигомера, его деполимеризации до циклического димера молочной кислоты (лактида) и полимеризации лактида с раскрытием цикла [9]. На сегодняшний день производство полилактида сопровождается более высокими издержками по сравнению с крупнотоннажными производствами полимеров на базе углеводородного сырья. Сравнительно высокая стоимость полилактида выступает главным фактором, ограничивающим его применение для производства потребительских товаров.

Под действием микроорганизмов полилактид разлагается до диоксида углерода и воды. Скорость разложения зависит от множества факторов [10-12]: абиотических и биотических факторов среды, характеристик полимера (средней молекулярной массы, молекулярно-массового распределения, степени кристалличности и др.), характеристик изделия (формы и размеров изделия, морфологии поверхности и др.). В естественных природных условиях сроки разложения могут превышать 2 г., для их сокращения требуется создание условий компостирования [13]. Однако более рациональным вариантом обращения с отходами на основе полилактида является их химическая переработка с получением ценных веществ.

Проводятся исследования [14-18], посвященные процессам переработки полилактида до

молочной кислоты, алкиллактатов, лактида. Переработка отходов до лактида перспективна в связи с возможностью его вовлечения в заключительные стадии процесса производства полимера в качестве вторичного сырья, что снижает потребность в первичных ресурсах. За счет этого возможно сокращение издержек на первых стадиях процесса производства полилактида и, соответственно, снижение себестоимости полимера. Кроме того, подобная переработка является альтернативой биоразложению отходов, при котором в атмосферу выделяется диоксид углерода.

Цель настоящей работы заключалась в оценке влияния типа полимерного сырья на основе полилактида на выход и характеристики получаемого в результате его деполимеризации лактида, а также в оценке качества образующегося лактида с позиции его способности образовывать высокомолекулярный продукт при полимеризации.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования выступали некондиционный ПЛА (бесцветные прозрачные гранулы, $\bar{M} \approx 128$ кДа), ПЛА-филамент для 3D-печати (серебристый, $d = 1,75$ мм), изделия произвольной формы, полученные из данного ПЛА-филамента методом 3D-печати, а также пластины, изготовленные из некондиционного ПЛА методом горячего прессования (усилие пресса 20 т, 180 °С, 20 мин).

Процесс термической деполимеризации полилактида проводили на лабораторной установке для вакуумной перегонки. В качестве катализатора использовали ZnO, позволяющий достичь высокого выхода лактида-сырца и очищенного лактида [18], а также характеризующийся доступностью, низкой стоимостью и нетоксичностью. В реакционную колбу загружали 3 г полимерного сырья и катализатор в количестве 1% от массы ПЛА. Процесс проводили при давлении 5–15 мбар, создаваемом и поддерживаемом вакуумным насосом KNF LABOPORT. Температуру нагрева регулировали с целью достижения наиболее полного разложения полимера (180–250 °С). Лактид, конденсирующийся в воздушном холодильнике, собирали в приемной колбе. С целью предотвращения преждевременной кристаллизации лактида воздушный холодильник по мере необходимости прогревали горячим воздухом. Газообразные неконденсирующиеся продукты (пары молочной кислоты, водяной пар) отводили из системы с помощью вакуумного насоса. По окончании процесса на стенках реакционной колбы оставалось небольшое количество неразложившегося твердого остатка.

Лактид-сырец подвергали однократной перекристаллизации с целью его очистки от примесей молочной кислоты, низших линейных олигомеров молочной кислоты и мезо-лактида. В качестве растворителей использовали этанол и этилацетат, позволяющие снизить содержание примесей в лактиде [19, 20]. Растворитель добавляли в количестве 1 мл на 1 г лактида-сырца, процесс растворения вели при слабом кипении растворителя в течение 25 мин. Кристаллы лактида, выпавшие при охлаждении раствора, отделяли методом фильтрования под вакуумом.

В качестве катализатора процесса полимеризации лактида использовали Sn(Oct)₂ (1% от массы лактида), который применяется при промышленном производстве ПЛА [21]. Полимеризацию проводили на ротационном испарителе ВUСНI Rotavapor R-215 с целью обеспечения оптимального теплового и гидродинамического режима в условиях возрастающей вязкости реакционной массы. Процесс вели в инертной атмосфере азота в течение 370 мин при варьировании температуры и давления в диапазоне 120–180 °С и 100–600 мбар соответственно. С целью очистки от низкомолекулярных примесей (непрореагировавшего лактида, молочной кислоты и ее низших олигомеров) полученный продукт растворяли в хлороформе и переосаждали в этаноле.

ИК спектры анализируемых соединений записывали на ИК Фурье-спектрометре «ФТ-801». Температуру плавления измеряли на приборе ВUСНI Melting Point M-560. Содержание примесей в лактиде определяли методом газовой хроматографии. Анализ проводили на хроматографе «Хромос ГХ-1000» с пламенно-ионизационным детектором при запрограммированном повышении температуры капиллярной кварцевой хроматографической колонки от 70 до 280 °С. Температура испарителя составляла 280 °С, температура детектора – 320 °С, расход газа-носителя (азот) – 3,5 см³/мин, продолжительность анализа – 80,48 мин. В испаритель хроматографа вводили 4 мкл раствора лактида в этилацетате концентрацией 4% масс. Среднюю молекулярную массу и дисперсность ПЛА определяли методом гель-проникающей хроматографии на откалиброванном по полистирольному стандарту хроматографе «Agilent Technologies 1260 Infinity», оборудованном колонкой Agilent PLgel 5µm MIXED-C и рефрактометрическим детектором. В прибор вводили 20 мкл раствора ПЛА в хлороформе (предварительно пропущенного через шприцевой фильтр) концентрацией 0,5 % масс. Температура хрома-

тографической колонки составляла 40 °С, расход элюента (хлороформа) – 1 мл/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведения процесса термокаталитической деструкции некондиционного гранулированного полилактида (ПЛА_{нек}), ПЛА-филамента (ПЛА_{фил}) и полученного из него методом 3D-печати изделия (ПЛА_{изд}) в присутствии катализатора ZnO и последующей перекристаллизации продукта из этанола и этилацетата удалось получить лактид. Мономер идентифицировали методом ИК-спектроскопии. Один из спектров представлен на рисунке.

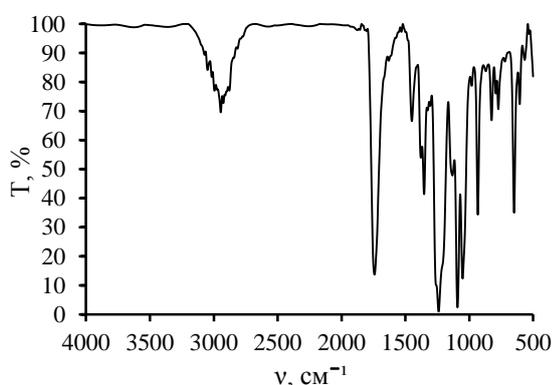


Рис. ИК спектр лактида, полученного из ПЛА-филамента и перекристаллизованного из этилацетата
Fig. IR spectrum of lactide obtained from PLA filament and recrystallized from ethyl acetate

На приведенном ИК спектре имеются характерные для лактида полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям карбонильной группы (1742 см⁻¹), асимметричным и симметричным валентным колебаниям связей С–О–С сложноэфирной группы (1239 см⁻¹ и 1130-1051 см⁻¹ соответственно), скелетным колебаниям шестичленного цикла (932 см⁻¹), асимметричным и симметричным деформационным колебаниям связей С–Н метильной группы (1449 см⁻¹ и 1379 см⁻¹ соответственно), валентным колебаниям связей С–Н метильной и метиновой групп (3000-2800 см⁻¹) [22, 23].

По итогам проведения процесса были рассчитаны значения выхода лактида-сырца $\beta_{л-с}$, газообразных неконденсирующихся продуктов $\beta_{гп}$ и пека $\beta_{пек}$ в процессе термокаталитической деструкции ПЛА, а также выход очищенного лактида после перекристаллизации $\beta_{л.оч.}$ в расчете на исходное полимерное сырье (табл. 1).

Для всех типов полимерного сырья средний выход лактида-сырца превысил 72%. Выход

очищенного лактида после перекристаллизации при использовании этилацетата в качестве растворителя оказался выше, чем при использовании этанола, и достиг 41-46% в расчете на исходное полимерное сырье.

В случае деструкции ПЛА-филамента наблюдался более высокий выход лактида-сырца по сравнению с деструкцией изделия, изготовленного из данного ПЛА-филамента методом 3D-печати. Поскольку условия проведения процесса были одинаковы, снижение выхода лактида-сырца, вероятно, связано с изменением характеристик полимера (снижением средней молекулярной массы, вязкости расплава и температуры деструкции полимера, изменением дисперсности и т.д. [24-26]) при его переработке в изделие в результате воздействия высоких температур и механических нагрузок (в данном случае в процессе экструзии при 3D-печати).

Таблица 1

Выход продуктов термокаталитической деструкции ПЛА

Table 1. Yield of PLA thermocatalytic destruction products

Сырье	Растворитель	Выход, % масс.			
		$\beta_{л-с}$	$\beta_{гп}$	$\beta_{пек}$	$\beta_{л.оч.}$
ПЛА _{нек}	этанол	82,63	14,91	2,46	41,65
ПЛА _{нек}	этил-ацетат	79,65	11,59	8,77	45,79
ПЛА _{фил}	этанол	77,69	10,03	12,28	28,19
ПЛА _{фил}	этил-ацетат	83,23	13,72	3,06	41,34
ПЛА _{изд}	этил-ацетат	72,02	27,55	0,43	41,80

Полученный лактид-сырец и лактид после очистки методом перекристаллизации были проанализированы на содержание примесей посредством определения их температур плавления $T_{пл(л-с)}$ и $T_{пл(л.оч.)}$ (табл. 2).

Измеренные значения температуры плавления отличаются от справочных данных для лактида [27], что свидетельствует о наличии в нем примесей. Во всех случаях после проведения перекристаллизации значения температуры плавления увеличились, что можно связать со снижением содержания в образцах мезо-лактида, характеризующегося значительно более низкой температурой плавления (53 °С) по сравнению с L- и D-изомерами лактида, которые плавятся при 96-97 °С, и их рацемической смесью, плавление которой происходит при 125 °С [27].

Таблица 2

Температура плавления образцов лактида
Table 2. Melting point of lactide samples

Сырье	Р-ль	$T_{пл(л-с)}, ^\circ\text{C}$	$T_{пл(л.оч.)}, ^\circ\text{C}$
ПЛА _{нек}	этанол	66,9-81,3	81,8-85,2
ПЛА _{нек}	этилацетат	63,7-83,7	77,2-101,8
ПЛА _{фил}	этанол	73,0-84,4	77,5-89,3
ПЛА _{фил}	этилацетат	77,5-89,1	76,4-102,5
ПЛА _{изд}	этилацетат	83,0-90,4	86,1-104,3

С целью установить характер влияния процессов переработки полилактида в изделия на содержание примесей в лактиде, получаемом при последующей термokatалитической деструкции полимера, провели хроматографический анализ лактида (после его перекристаллизации), полученного из некондиционного гранулированного ПЛА (ПЛА_{нек}) и из пластины (ПЛА_{пласт}), изготовленной из некондиционного ПЛА методом горячего прессования, а также из ПЛА-филамента (ПЛА_{фил}) и изделия (ПЛА_{изд}), изготовленного из него методом 3D-печати (табл. 3).

Таблица 3

Компонентный состав продукта
Table 3. Component composition of the product

Сырье	Содержание, % масс.		
	лактид	мезо-лактид	молочная кислота, ее линейные олигомеры
ПЛА _{нек}	98,874	0,956	0,170
ПЛА _{пласт}	91,982	7,884	0,134
ПЛА _{фил}	98,649	1,263	0,088
ПЛА _{изд}	98,028	0,841	1,131

Результаты анализа показали, что переработка ПЛА методами горячего прессования и 3D-печати привела к увеличению количества примесей в получаемом из него лактиде. При этом известно [21, 28], что примеси мезо-лактида при дальнейшей полимеризации лактида способствуют нарушению стереорегулярности синтезируемого полимера, а примеси молочной кислоты и ее олигомеров препятствуют образованию полимера с высокой молекулярной массой.

На заключительном этапе работы лактид, полученный в результате термokatалитической деструкции полимерных отходов, подвергли по-

лимеризации с целью оценки возможности его использования в качестве вторичного сырья для производства ПЛА. В результате полимеризации в присутствии Sn(Oct)₂ в качестве катализатора был получен продукт с температурой плавления порядка 144-148 °C с выходом 70,5% по массе. Результаты анализа продукта полимеризации методом гель-проникающей хроматографии: $M_n = 9718$ Да, $M_w = 16316$ Да, $D = 1,68$.

ВЫВОДЫ

Из полимерных отходов на основе полилактида при их термokatалитической переработке в присутствии катализатора ZnO может быть получен лактид с выходом более 40% по массе. Установлено, что результаты процесса деструкции варьируются в зависимости от типа полимерного сырья. Согласно полученным экспериментальным данным, воздействие на полимер высоких температур и механических нагрузок при его переработке в изделия привело к снижению выхода лактида-сырца при последующей термokatалитической деструкции полимера и к увеличению содержания примесей в лактиде. Показано, что полученный из полимерных отходов лактид после очистки методом однократной перекристаллизации может быть использован в качестве сырья процесса полимеризации для получения продукта со сравнительно невысокой молекулярной массой.

Работа выполнена при поддержке Программы развития Национального исследовательского Томского политехнического университета. Аналитическая часть работы была выполнена на базе Центра коллективного пользования Томского политехнического университета.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was supported by the Development Program of National Research Tomsk Polytechnic University. The analytical part of the work was carried out using the equipment of the Center for Collective Use of Tomsk Polytechnic University.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

- Rai P., Mehrotra S., Priya S., Gnansounou E., Sharma S.K. Recent advances in the sustainable design and applications of biodegradable polymers. *Bioresour. Technol.* 2021. V. 325. Art. 124739. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.124739.
- Вихарева И.Н., Зарипов И.И., Кинзябулатова Д.Ф., Мингазимов Н.С., Аминова Г.К. Биоразлагаемые полимерные материалы и модифицирующие добавки:

REFERENCES

- Rai P., Mehrotra S., Priya S., Gnansounou E., Sharma S.K. Recent advances in the sustainable design and applications of biodegradable polymers. *Bioresour. Technol.* 2021. V. 325. Art. 124739. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.124739.
- Vikhareva I.N., Zaripov I.I., Kinzybulatova D.F., Minigazimov N.S., Aminova G.K. Biodegradable polymer materials and modifying additives: state of the art. Part I.

- современное состояние. Часть I. *Нанотехнол. в строит.* 2020. Т. 12. № 6. С. 320-325. DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-6-320-325.
3. **Balla E., Daniilidis V., Karlioti G., Kalamas T., Stefanidou M., Bikiaris N.D., Vlachopoulos A., Koumentakou L., Bikiaris D.N.** Poly(lactic Acid): A Versatile Biobased Polymer for the Future with Multifunctional Properties – From Monomer Synthesis, Polymerization Techniques and Molecular Weight Increase to PLA Applications. *Polymers*. 2021. V. 13. N 11. Art. 1822. DOI: 10.3390/polym13111822.
 4. **Pawar R.P., Tekale S.U., Shisodia S.U., Totre J.T., Domb A.J.** Biomedical Applications of Poly(Lactic Acid). *Recent Pat. Regen. Med.* 2014. V. 4. N 1. P. 40-51. DOI: 10.2174/2210296504666140402235024.
 5. **Hamad K., Kaseem M., Yang H.W., Deri F., Ko Y.G.** Properties and medical applications of polylactic acid: A review. *eXPRESS Polym. Lett.* 2015. V. 9. N 5. P. 435-455. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2015.42.
 6. **Sin L.T., Tueen B.S.** Polylactic Acid. A Practical Guide for the Processing, Manufacturing, and Applications of PLA. Oxford: William Andrew. 2019. 405 p.
 7. **Льсыгч М.Н., Шабанов М.Л., Воронцов Р.В.** Материалы, доступные в рамках различных технологий 3D печати. *Соврем. наукоемк. технол.* 2015. № 5. С. 20-25.
 8. **Wasti S., Adhikari S.** Use of Biomaterials for 3D Printing by Fused Deposition Modeling Technique: A Review. *Front. Chem.* 2020. V. 8. Art. 315. DOI: 10.3389/fchem.2020.00315.
 9. **Vink E.T.H., Davies S.** Life Cycle Inventory and Impact Assessment Data for 2014 IngeoTM Polylactide Production. *Ind. Biotechnol.* 2015. V. 11. N 3. P. 167-180. DOI: 10.1089/ind.2015.0003.
 10. **Азизов А.Г., Ибрагимова М.Д., Алиева Л.И.** Биоразлагаемые синтетические полимеры (обзор). *Химия в интересах устойчив. развития.* 2012. № 4. С. 385-393.
 11. **Nampoothiri K.M., Nair N.R., John R.P.** An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresour. Technol.* 2010. V. 101. N 22. P. 8493-8501. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.05.092.
 12. **Тептерева Г.А., Пахомов С.И., Четвертнева И.А., Каримов Э.Х., Егоров М.П., Мовсумзаде Э.М., Евстигнеев Э.И., Васильев А.В., Севастьянова М.В., Волошин А.И., Нифантьев Н.Э., Носов В.В., Докичев В.А., Бабаев Э.Р., Роговина С.З., Берлин А.А., Фахреева А.В., Баулин О.А., Колчина Г.Ю., Воронов М.С., Староверов Д.В., Козловский Р.А., Тарасова Н.П., Занин А.А., Кривобородов Е.Г., Каримов О.Х., Флид В.Р., Логинова М.Е.** Возобновляемые природные сырьевые ресурсы, строение, свойства, перспективы применения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 9. С. 5-122. DOI: 10.6060/ivkkt.20216409.6465.
 13. **Роговина С.З.** Биоразлагаемые полимерные композиции на основе синтетических и природных полимеров различных классов. *Высокомолек. соед. С.* 2016. Т. 58. № 1. С. 68-80. DOI: 10.7868/S2308114716010106.
 14. **McKeown P., Jones M.D.** The Chemical Recycling of PLA: A Review. *Sus. Chem.* 2020. V. 1. N 1. P. 1-22. DOI: 10.3390/suschem1010001.
 15. **Payne J., Jones M.D.** The Chemical Recycling of Polyesters for a Circular Plastics Economy: Challenges and Emerging Opportunities. *ChemSusChem*. 2021. V. 14. N 19. P. 4041-4070. DOI: 10.1002/cssc.202100400.
 16. **Chauliac D., Pullammanappallil P.C., Ingram L.O., Shanmugam K.T.** A Combined Thermochemical and Microbial Process for Recycling Polylactic Acid Polymer to Optically Pure L-lactic Acid for Reuse. *J. Polym. Environ.* 2020. V. 28. N 5. P. 1503-1512. DOI: 10.1007/s10924-020-01710-1.
 3. **Balla E., Daniilidis V., Karlioti G., Kalamas T., Stefanidou M., Bikiaris N.D., Vlachopoulos A., Koumentakou L., Bikiaris D.N.** Poly(lactic Acid): A Versatile Biobased Polymer for the Future with Multifunctional Properties – From Monomer Synthesis, Polymerization Techniques and Molecular Weight Increase to PLA Applications. *Polymers*. 2021. V. 13. N 11. Art. 1822. DOI: 10.3390/polym13111822.
 4. **Pawar R.P., Tekale S.U., Shisodia S.U., Totre J.T., Domb A.J.** Biomedical Applications of Poly(Lactic Acid). *Recent Pat. Regen. Med.* 2014. V. 4. N 1. P. 40-51. DOI: 10.2174/2210296504666140402235024.
 5. **Hamad K., Kaseem M., Yang H.W., Deri F., Ko Y.G.** Properties and medical applications of polylactic acid: A review. *eXPRESS Polym. Lett.* 2015. V. 9. N 5. P. 435-455. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2015.42.
 6. **Sin L.T., Tueen B.S.** Polylactic Acid. A Practical Guide for the Processing, Manufacturing, and Applications of PLA. Oxford: William Andrew. 2019. 405 p.
 7. **Lysych M.N., Shabanov M.L., Vorontsov R.V.** Materials accessible within the limits of various technologies 3D printing. *Sovrem. Naukoemk. Tekhnol.* 2015. N 5. P. 20-25 (in Russian).
 8. **Wasti S., Adhikari S.** Use of Biomaterials for 3D Printing by Fused Deposition Modeling Technique: A Review. *Front. Chem.* 2020. V. 8. Art. 315. DOI: 10.3389/fchem.2020.00315.
 9. **Vink E.T.H., Davies S.** Life Cycle Inventory and Impact Assessment Data for 2014 IngeoTM Polylactide Production. *Ind. Biotechnol.* 2015. V. 11. N 3. P. 167-180. DOI: 10.1089/ind.2015.0003.
 10. **Azizov A.G., Ibragimova M.D., Alieva L.I.** Biodegradable Synthetic Polymers. *Chem. Sustainable Dev.* 2012. N 4. P. 343-350.
 11. **Nampoothiri K.M., Nair N.R., John R.P.** An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresour. Technol.* 2010. V. 101. N 22. P. 8493-8501. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.05.092.
 12. **Teptereva G.A., Pakhomov S.I., Chetvertneva I.A., Karimov E.H., Egorov M.P., Movsumzade E.M., Evstigneev E.I., Vasiliev A.V., Sevastyanova M.V., Voloshin A.I., Nifantsev N.E., Nosov V.V., Dokichev V.A., Babaev E.R., Rogovina S.Z., Berlin A.A., Fakhreeva A.V., Baulin O.A., Kolchina G.Yu., Voronov M.S., Staroverov D.V., Kozlovsky R.A., Tarasova N.P., Zanin A.A., Krivoborodov E.G., Karimov O.Kh., Flid V.R., Loginova M.E.** Renewable natural raw materials. Structure, properties, application prospects. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 9. P. 5-122 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216409.6465.
 13. **Rogovina S.Z.** Biodegradable Polymer Composites Based on Synthetic and Natural Polymers of Various Classes. *Polym. Sci. Ser. C*. 2016. V. 58. N 1. P. 62-73. DOI: 10.1134/S1811238216010100.
 14. **McKeown P., Jones M.D.** The Chemical Recycling of PLA: A Review. *Sus. Chem.* 2020. V. 1. N 1. P. 1-22. DOI: 10.3390/suschem1010001.
 15. **Payne J., Jones M.D.** The Chemical Recycling of Polyesters for a Circular Plastics Economy: Challenges and Emerging Opportunities. *ChemSusChem*. 2021. V. 14. N 19. P. 4041-4070. DOI: 10.1002/cssc.202100400.
 16. **Chauliac D., Pullammanappallil P.C., Ingram L.O., Shanmugam K.T.** A Combined Thermochemical and Microbial Process for Recycling Polylactic Acid Polymer to Optically Pure L-lactic Acid for Reuse. *J. Polym. Environ.* 2020. V. 28. N 5. P. 1503-1512. DOI: 10.1007/s10924-020-01710-1.

17. **Alberti C., Enthaler S.** Depolymerization of End-of-Life Poly(lactide) to Lactide via Zinc-Catalysis. *Chem. Select.* 2020. V. 5. N 46. P. 14759-14763. DOI: 10.1002/slct.202003979.
18. **Posvyashchennaya A., Volgina T., Novikov V., Zinovyev A.** Lactide Production from Polymer Waste. *Key Eng. Mater.* 2018. V. 769. P. 17-22. DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.769.17.
19. **Krutas D.S., Brožek J., Benešová V., Zinovyev A.L., Novikov V.T.** Synthesis of L-lactide supplemented with stage-wise analytical control. *Pet. Coal.* 2016. V. 58. N 5. P. 561-566.
20. **Upare P.P., Chang J.-S., Hwang I.T., Hwang D.W.** Integrated production of polymer-grade lactide from aqueous lactic acid by combination of heterogeneous catalysis and solvent crystallization with ethanol. *Korean J. Chem. Eng.* 2019. V. 36. N 2. P. 203-209. DOI: 10.1007/s11814-018-0205-7.
21. **Sin L.T., Rahmat A.R., Rahman W.A.** Polylactic Acid. PLA Biopolymer Technology and Applications. Oxford: William Andrew. 2012. 341 p.
22. **Казицына Л.А., Куплетская Н.Б.** Применение УФ-, ИК-, и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высш. шк. 1971. 264 с.
23. **Zou H., Yi C., Wang L., Liu H., Xu W.** Thermal degradation of poly(lactic acid) measured by thermogravimetry coupled to Fourier transform infrared spectroscopy. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2009. V. 97. N 3. P. 929-935. DOI: 10.1007/s10973-009-0121-5.
24. **Agüero A., Morcillo M. del C., Quiles-Carrillo L., Balart R., Boronat T., Lascano D., Torres-Giner S., Fenollar O.** Study of the Influence of the Reprocessing Cycles on the Final Properties of Polylactide Pieces Obtained by Injection Molding. *Polymers.* 2019. V. 11. N 12. Art. 1908. DOI: 10.3390/polym11121908.
25. **Carrasco F., Pagès P., Gámez-Pérez J., Santana O.O., MasPOCH M.L.** Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. *Polym. Degrad. Stab.* 2010. V. 95. N 2. P. 116-125. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.045.
26. **Pillin I., Montrelay N., Bourmaud A., Grohens Y.** Effect of thermo-mechanical cycles on the physico-chemical properties of poly(lactic acid). *Polym. Degrad. Stab.* 2008. V. 93. N 2. P. 321-328. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.12.005.
27. **Auras R., Lim L.-T., Selke S.E.M., Tsuji H.** Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Application. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc. 2010. 499 p. DOI: 10.1002/9780470649848.
28. **Глотова В.Н., Заманова М.К., Иженбина Т.Н., Новиков В.Т.** Очистка лактида методом перекристаллизации. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2014. Т. 57. Вып. 11. С. 63-65.
17. **Alberti C., Enthaler S.** Depolymerization of End-of-Life Poly(lactide) to Lactide via Zinc-Catalysis. *Chem. Select.* 2020. V. 5. N 46. P. 14759-14763. DOI: 10.1002/slct.202003979.
18. **Posvyashchennaya A., Volgina T., Novikov V., Zinovyev A.** Lactide Production from Polymer Waste. *Key Eng. Mater.* 2018. V. 769. P. 17-22. DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.769.17.
19. **Krutas D.S., Brožek J., Benešová V., Zinovyev A.L., Novikov V.T.** Synthesis of L-lactide supplemented with stage-wise analytical control. *Pet. Coal.* 2016. V. 58. N 5. P. 561-566.
20. **Upare P.P., Chang J.-S., Hwang I.T., Hwang D.W.** Integrated production of polymer-grade lactide from aqueous lactic acid by combination of heterogeneous catalysis and solvent crystallization with ethanol. *Korean J. Chem. Eng.* 2019. V. 36. N 2. P. 203-209. DOI: 10.1007/s11814-018-0205-7.
21. **Sin L.T., Rahmat A.R., Rahman W.A.** Polylactic Acid. PLA Biopolymer Technology and Applications. Oxford: William Andrew. 2012. 341 p.
22. **Kazitsyna L.A., Kupletskaya N.B.** Application of UV, IR and NMR spectroscopy in organic chemistry. M.: Vyssh. shk. 1971. 264 p. (in Russian).
23. **Zou H., Yi C., Wang L., Liu H., Xu W.** Thermal degradation of poly(lactic acid) measured by thermogravimetry coupled to Fourier transform infrared spectroscopy. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2009. V. 97. N 3. P. 929-935. DOI: 10.1007/s10973-009-0121-5.
24. **Agüero A., Morcillo M. del C., Quiles-Carrillo L., Balart R., Boronat T., Lascano D., Torres-Giner S., Fenollar O.** Study of the Influence of the Reprocessing Cycles on the Final Properties of Polylactide Pieces Obtained by Injection Molding. *Polymers.* 2019. V. 11. N 12. Art. 1908. DOI: 10.3390/polym11121908.
25. **Carrasco F., Pagès P., Gámez-Pérez J., Santana O.O., MasPOCH M.L.** Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. *Polym. Degrad. Stab.* 2010. V. 95. N 2. P. 116-125. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.045.
26. **Pillin I., Montrelay N., Bourmaud A., Grohens Y.** Effect of thermo-mechanical cycles on the physico-chemical properties of poly(lactic acid). *Polym. Degrad. Stab.* 2008. V. 93. N 2. P. 321-328. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.12.005.
27. **Auras R., Lim L.-T., Selke S.E.M., Tsuji H.** Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Application. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc. 2010. 499 p. DOI: 10.1002/9780470649848.
28. **Glотова V.N., Zamanova M.K., Izhennina T.N., Novikov V.T.** Lactide purification by recrystallization. *ChemChemTech [Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2014. V. 57. N 11. P. 63-65 (in Russian).

Поступила в редакцию 07.04.2022

Принята к опубликованию 10.06.2022

Received 07.04.2022

Accepted 10.06.2022