

DOI: 10.32864/polymmattech-2018-4-4-29-36

УДК 678.019.3; 661.746.2

О ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДАХ, О ПРИСТАВКЕ «БИО» И О ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

Л. А. ЩЕРБИНА¹⁺, Л. М. ТКАЧЕНКО¹, А. А. РЫБАКОВ², И. А. БУДКУТЕ¹, С. С. СТРОГОНОВА³

¹Могилевский государственный университет продовольствия, пр. Шмидта, 3, 212027, г. Могилев, Беларусь

²Белорусский государственный концерн по нефти и химии, ул. Дзержинского, 73, 220116, г. Минск, Беларусь

³ОАО «Могилевхимволокно», Могилев-35, 212035, г. Могилев, Беларусь

Полилактид относят к биоразлагаемым полимерам. Однако активная деструкция полилактида, как в отсутствие, так и в присутствии различных биогенных факторов, начинается фактически лишь при наличии в окружающей среде воды и при повышении температуры. Цель работы — исследование гидролитической деструкции полилактида в сравнении с другими гетероцепными полимерами.

На основе результатов экспериментальных исследований рассмотрена роль специфической гидролитической неустойчивости сложноэфирной связи полимеров L-молочной кислоты в деструкции материалов на их основе в водных средах. Показано, что процесс деструкции полимерных материалов на основе L-молочной кислоты существенным образом активизируется с повышением температуры и начинается при повышенных температурах с момента проникновения воды в структуру полимера. Вместе с тем, продемонстрирована возможность длительного контакта таких полимерных материалов с водными средами при комнатных температурах без потери массы и изменения внешнего вида полимерными изделиями. Таким образом, разложение полимеров молочной кислоты в условиях компостирования начинается как химический процесс гидролитической деструкции, что не исключает дальнейшую биодеструкцию молочной кислоты до углекислого газа и воды.

Ключевые слова: полилактид, молочная кислота, гидролитическая деструкция, кислотное число, молекулярная масса.

ABOUT POLYMER WASTE, ABOUT THE PREFIX "BIO-" AND ABOUT HYDROLYTIC DESTRUCTION OF POLYMERS BASED ON LACTIC ACID

L. A. SHCHERBINA¹⁺, L. M. TKACHENKA¹, A. A. RYBAKOV², I. A. BUDKUTE¹, S. S. STROGONOVA³

¹Mogilev State University of Food-Stuff, Shmidt Ave., 3, 212027, Mogilev, Belarus

²The Belarusian State Concern for Oil and Chemistry, Dzerzhinsky Ave., 73, 220116, Minsk Belarus

³OJSC «Mogilevkhimvolokno», Mogilev-35, 212035, Mogilev, Belarus

Polylactide refer to biodegradable polymers. However, the active destruction of polylactide, both in the absence and in the presence of various biogenic factors, begins in fact only when there is water in the environment and when the temperature rises. The aim of the work is to study the hydrolytic degradation of polylactide in comparison with other hetero-chain polymers.

Based on the results of experimental studies, the role of the specific hydrolytic instability of the ester bond of polymers based on L-lactic acid in the destruction of materials based on them in aqueous media was considered. It is shown that the process of destruction of polymeric materials based on L-lactic acid is significantly activated with increasing temperature and starts at elevated temperatures from the moment

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: htvms@tut.by

water enters the polymer structure. At the same time, the possibility of prolonged contact of such polymeric materials with aqueous media at room temperatures without loss of mass and change of view appearance of polymeric products has been demonstrated. Thus, decomposition of polymers of lactic acid under composting conditions begins as a chemical process of hydrolytic degradation, which does not exclude further biodegradation of lactic acid to carbon dioxide and water.

Keywords: polylactide, lactic acid, hydrolytic destruction, acid number, molecular weight

Введение

Благодаря образованию органических полимеров стало возможно возникновение жизни на нашей планете. Еще Ф. Энгельс отметил, что жизнь — есть способ существования белковых тел: «Повсюду, где мы встречаем жизнь, мы находим, что она связана с каким-либо белковым телом, и повсюду, где мы встречаем какое-либо белковое тело, не находящееся в процессе разложения, мы без исключения встречаем и явления жизни» [1]. Разнообразие их свойств и функций, которые они выполняют, вызывают у нас зависть. При этом данное разнообразие создано с использованием минимальных средств — атомов углерода, водорода, кислорода, азота и фосфора. Для формирования полимерной основы живой материи из этих элементов природой образовано всего несколько гексоз и пентоз (а из них полисахариды: клетчатка, амилоза, амилопектин, гликоген, хитин, пектин и др.), два десятка аминокислот (а из них белки, выполняющие опорно-двигательную, барьерную, защитную, транспортную, каталитическую, регуляторную и другие функции), пять нуклеотидов (а из них нуклеиновые кислоты: ДНК, РНК). Кроме того, из углерода и водорода природой созданы прототипы синтетических каучуков (полипрены, полипренолы), фенолформальдегидных смол (лигнин и подобные соединения) и других современных полимерных материалов. Из этих «кирпичиков» образовались бесчисленные варианты проявления жизни в различных формах микроорганизмов, в царстве грибов, во флоре и фауне.

Человек давно для себя отметил уникальность природных материалов на основе полимеров, даже не понимая, в чем их «секрет». Поэтому природные полимерные материалы с давних времен служат человечеству и развитию технического прогресса. Но когда в 20–30 годах прошлого столетия исследователи, наконец, дошли до понимания сути причин уникальности свойств полимеров, мы начали активно подражать природе. Всего за 10–20 лет было создано большинство используемых и поныне синтетических полимеров. По мере развития индустрии производства и переработки искусственно создаваемых высокомолекулярных соединений, природные полимерные материалы в значительной мере уступили место разнообразным синтетическим продуктам. Сегодня синтетические полимеры неплохо заменяют нам натуральные материалы в быту, и технике, а во многих случаях их превосходят по стабильности и стойкости к воздействию различных факторов окружающей среды.

Ощувив преимущества применения синтетических полимерных материалов, мы уже не сможем от них отказаться. Поэтому до недавнего времени обсуждение темы производства и массового применения биodeградируемых полимеров для многих казалось весьма иллюзорным. В результате, идет непрерывное накопление синтетического полимерного мусора, большая доля которого представлена использованными одноразовыми посудой, тарой, упаковкой, одеждой, мебелью, материалами для отделки интерьеров, конструкционными элементами технических средств и другими изделиями.

Теперь, когда наша планета все больше становится свалкой полимерных отходов, мы начинаем задумываться над вопросом: а что мы не учли. Все опять же очень просто — природные полимерные материалы сохраняют свою структуру и свойства не «вечно», а только столько, сколько это необходимо в конкретном случае. Поэтому отслужившие свое одни природные полимерные материалы, через круговорот С, Н, О, N и Р в природе, становятся основой для создания других полимерных материалов. В результате за миллионы лет наша Земля не погрязла в природном полимерном мусоре.

Понимая, что мы на пороге экологической катастрофы, мы все больше стали задумываться о возможности создания и широкого использования синтетических деградирующих в окружающей нас среде полимеров.

С точки зрения экономики, сейчас нам не так просто отказаться от дешевых, ставших традиционными полимерных материалов, получаемых по отработанным за десятилетия технологическим процессам. Внедрение нового тоже потребует значительных затрат. Поэтому «силовой» переход на пока более дорогие (думается по причине монополии на их производство), экофильные полимерные материалы, деградирующие в окружающей среде, на экологически безопасные продукты, могут позволить себе только наиболее продвинутые в экономическом плане страны (Тайвань и ряд других стран Азии и Европы).

Тем не менее, вопрос о снижении себестоимости экофильных полимеров постепенно решается по мере увеличения объемов их производства, а также государственных дотаций производителям и потребителям изделий на их основе. Наиболее значительный рост мирового рынка биodeградируемых пластиков ожидается в секторах упаковочных и волокнистых материалов. Если мировой рынок биоразлагаемых полимеров в 2011 г. оценивался в \$1,5 млрд., а в 2016 г. около \$3 млрд., то сегодня все идет к тому, что к 2020 г. производство биоразлага-

емых пластиков превратится в глобальный бизнес стоимостью около \$40 млрд. Сегмент упаковочных биоматериалов составляет около 70% общего объема рынка. Другой сегмент — производство волокон/ткани — также продемонстрирует существенный рост, особенно в секторе продуктов гигиены. Использование биоразлагаемых полимеров при производстве волокон и ткани в 2011 г. оценивалось в \$213,4 млн., а в 2016 г. — около \$700 млн. [2]

Анализ имеющейся информации по разработке и использованию экологически безопасных полимерных материалов указывает на активное развитие производства полимеров на основе гидроксикарбоновых кислот [2]. Сегодня среди промышленно выпускаемых биоразлагаемых полимеров лидером является полиэфир на основе молочной кислоты — полилактид (ПЛА). Ведущие производители ПЛА: «Cargill Dow Polymers» (фирменная торговая марка волокон NatureWorks®); «Kanebo Gohsgn Ltd.» (фирменная торговая марка волокон Lactron®); «Ema Inventa Fischer GmbH & Co»; «Shimadzu Corp.» Согласно данным European Bioplastics по объемам производства ПЛА в мире к 2020 году потребность рынка в ПЛА будет существенно опережать производственные мощности.

Полилактид является одним из наиболее перспективных «экологически безупречных» полимеров. Его популярность обусловлена рядом факторов:

- возможностью производства данного полиэфира из биоразлагаемого и биовозобновляемого сырья (углеводсодержащее растительное сырье и отходы: кукуруза, сахарный тростник, сахарная свекла, картофель, солома, опилки и т. п.), что не требует нефтехимических ресурсов;

- его высокой биосовместимостью, биобезопасностью, прочностью, маслостойкостью, светостойкостью, термопластичностью и возможностью переработки на стандартном оборудовании;

- его пригодностью для производства нитей, волокон, пленок, композитов, используемых в производстве пищевой упаковки, одноразовой посуды, тары, текстиля, нетканых материалов типа спанбонд, ковровых изделий, средств гигиены, предметов обихода и игрушек, отделочных материалов для помещений и транспорта, клеев, в медицине для производства хирургических нитей и штифтов, имплантатов, систем подачи лекарственных средств; для осуществления 3D печати, производства синтетической бумаги и рекламной продукции и много другого;

- широкими вариациями его вторичной переработки и утилизации отходов его производства и потребления.

Полилактид может быть получен на основе L- и D-молочных кислот или их производных, которые, в свою очередь, можно получать ферментативным методом из биовозобновляемых углеводсодержащих растительных ресурсов или их отходов [3]. К этому стоит добавить, что цены на сельскохозяйственное сырье и продукты его переработки не столь подвер-

жены мировым колебаниям, как нефть и газ. В условиях отсутствия в Республике Беларусь собственных достаточных запасов природных углеводородов, а также постепенного истощения мировых запасов, создание отечественного производства полимеров на основе молочной кислоты и различных изделий на их основе выглядит весьма перспективным. Упор на использование биodeградируемых (биоразлагаемых) высокомолекулярных соединений является приоритетным направлением разработок, которое позволит исключить значительное количество проблем «пластмассового мусора», возникающего при использовании полимерной тары, текстиля и других изделий из полимеров.

Полимерные материалы на основе молочной кислоты уже занимают важное место благодаря своим потребительским характеристикам, находящимся в промежутке между аналогичными показателями для полипропилена и полиэтилентерефталата, в значительной степени регулируемым изомерным составом макромолекулярной цепи и различными пластификаторами. Этот бесцветный, термопластичный, растворимый в доступных растворителях полимер может быть переработан способами, применяемыми для переработки термопластов, а при необходимости — и через раствор.

Несмотря на то, что полимеры из молочной кислоты впервые были синтезированы на заре развития полимерной химии, крупномасштабное промышленное освоение их производства началось сравнительно недавно. Синтез полимера из молочной кислоты (МК) можно осуществить двумя вариантами: путем прямой поликонденсации МК или методом полимеризации циклического димера МК, называемого лактидом [4].

ПЛА в почве и в тканях живых организмов ассимилируются до углекислого газа и воды. Срок полного разложения полилактида до углекислого газа и воды составляет от нескольких недель до двух лет и зависит от содержания в полилактиде звеньев L- и D- оптических изомеров молочной кислоты, а также условий компостирования. Поэтому, регулируя соотношение звеньев L- и D-МК в первичной структуре ПЛА, можно изменить не только его физико-химические свойства, но и скорость деструкции. Это значительно расширяет области применения ПЛА. Если макромолекулы ПЛА состоят только из звеньев L-МК, то полимер разлагается годами. Если в макромолекулах присутствуют звенья D-МК, то ПЛА распадается за несколько недель [2]. Способность полилактидов к «глубокой» деструкции позволяет решать проблемы накопления «полимерного мусора» и глубокого рециклинга до мономерного сырья, незаменима в медицине при использовании рассасывающихся шовных нитей и имплантатов, материалов для пролонгирования действия лекарственных препаратов [5, 6]. ПЛА можно подвергнуть рециклингу во вторичное полимерное сырье или до мономерного сырья (лактида, МК).

Полилактид часто называют биополимером [2, 7]. Надо отметить, что приставку «био» и термин биополимеры в последнее время стали применять не только к полимерам истинно биологического происхождения (крахмал, целлюлоза, хитин, пектин, казеин, зеин, коллаген, фибрин, фиброин и др.). По конъюнктурным соображениям приставку «био» используют применительно к синтетическим полимерам, полностью биodeградируемым до углекислого газа и воды: к полимерам, синтезируемым из биовозобновляемого мономерного сырья биологического происхождения; к полимерным материалам, распадающимся под действием факторов внешней среды на устойчивые к ней микрочастицы полимера. Такие квазибиополимеры получают, например, путем введения в структуру хорошо освоенных многотоннажных промышленных полимеров (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол, полиэтилентерефталат и др.) веществ, способствующих ускоренному фоторазложению, окислительной и гидролитической деструкции — мела, бентонитов, трепела, модифицированного крахмала и других добавок. Это вносит существенную путаницу для потребителя, желающего видеть под приставкой «био» экологически чистые материалы, что выгодно коммерсантам, торгующим «биополимерами».

Если говорить о полилактиде, то хотя его и получают из биовозобновляемой молочной кислоты, он все же является синтетическим полиэфиром небиологического происхождения. Если исходить из того, что полилактид относят к категории биodeградируемых полимеров по причине его биодеструкции в окружающей среде, то и здесь не все однозначно. Как показали проведенные исследования [8], скорость деструкции изделий из полилактида с молекулярной массой около 60–80 тыс. Да на основе L-молочной кислоты не изменяется под воздействием различных факторов биологического происхождения. В частности, среди почвенных микроорганизмов нашей биосферы и других микробиологических культур не удалось выделить тех, которые бы содержали ферментативные системы, приводящие к гидролитической деструкции высокомолекулярного полиэфира L-молочной кислоты. Также было отмечено, что активная деструкция полилактида, как в отсутствие, так и в присутствии различных биогенных факторов, начинается фактически одновременно и только лишь при наличии в окружающей среде воды и при повышении температуры.

Цель работы — исследование гидролитической деструкции полилактида в сравнении с другими гетероцепными полимерами.

Материалы и методы исследования

При проведении экспериментов использовали полилактид с исходной молекулярной массой 57 000 Да, синтезированный на основе лактида L-молочной кислоты.

Гетероцепные полимеры предоставлены ОАО «Могилевхимволокно» — полиэтилентерефталат

марок ПЭТ-SF2 и ПЭТ-SN, полибутилентерефталат (ПБТ), филиалом «Завод Химволокно» ОАО «Гродно Азот» — поликапроамид (ПА6). Полиэтилентерефталат-гликоль (ПЭТ-Г) был произведен фирмой «SK Chemicals», Южная Корея.

В качестве водных сред использовали 20% раствор этанола, также водную вытяжку из компостного грунта. Использование этанола исключало развитие микрофлоры в процессе длительного эксперимента. Вытяжка из компостного грунта обеспечивала максимальное разнообразие биогенных факторов. Ее готовили путем настаивания компостного грунта в течение суток в воде при модуле ванны, равном 4. Далее вытяжку фильтровали через марлевый фильтр и хранили при температуре 4 °С не более одной недели.

Для поддержания температуры при проведении экспериментов использовали биологические термостаты. Образцы полимеров погружали в водную среду при модуле ванны 4. Один раз в неделю гравиметрическим методом контролировали изменение массы образцов полимеров и проводили полную замену водной среды, в которой они находились. Молекулярную массу полилактида определяли методом капиллярной вискозиметрии разбавленных растворов ПЛА в хлороформе. Кислотное число полимеров и содержание кислых продуктов в водных средах оценивали методом ацидометрического титрования.

Результаты и их обсуждение

Результаты экспериментов показывают, что как в стерильных условиях (20% водный раствор этанола), так и в нестерильных условиях (водная вытяжка из компостного грунта), образцы полилактида при 20 °С в течение 15000 ч пребывания в водной среде фактически не изменяют свою массу (рис. 1). В то же время, при повышении температуры до 60 °С масса таких же образцов ПЛА с определенного момента времени начинает уменьшаться (рис. 2). Индукционный период данного процесса зависит от температуры.

Сравнение потерь массы образцами ПЛА и других гетероцепных полимеров (ПЭТ-SF2, ПЭТ-SN, ПБТ, ПЭТ-Г, ПА6) указывает на специфическую гидролитическую неустойчивость ПЛА (рис. 2) к одновременному воздействию температуры и воды.

Результаты исследования динамики накопления кислот в водной среде при длительном нахождении в ней образцов ПЛА, ПЭТ-SF2, ПЭТ-SN, ПЭТ-Г, ПБТ, ПА6 при температуре 60 °С представлены на рис. 3. Эти данные (рис. 3) свидетельствуют об отсутствии выделения в течение 2400 ч эксперимента кислых продуктов гидролитической деструкции ПЭТ-SF2, ПЭТ-SN, ПЭТ-Г, ПБТ и ПА6 в водную среду при температуре 60 °С. В то же время, из образцов ПЛА через 200 ч с момента их погружения в водную среду начинает активно экстрагироваться молочная кислота. Максимум выделения молочной кислоты из образцов гранулята ПЛА наблюдался через 900 ч с момента начала эксперимента.

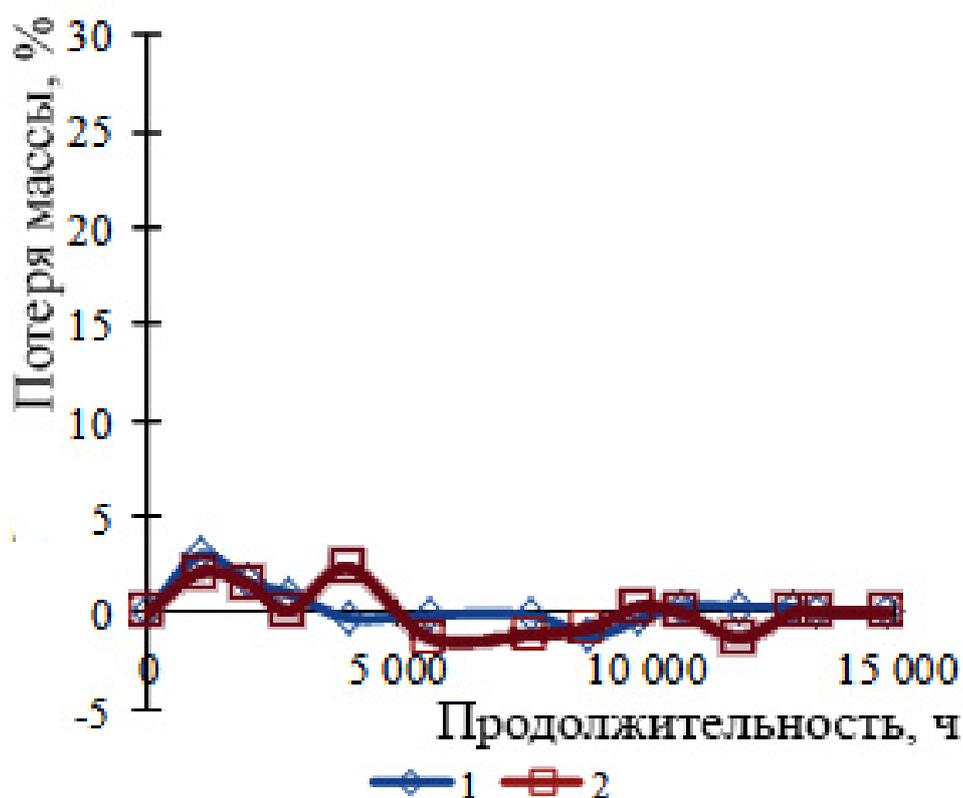


Рисунок 1 — Кинетика потери массы образцами ПЛА в водной среде при температуре 20 °С: 1 – 20% раствор этанола, 2 – почвенная вытяжка
 Fig. 1 — Kinetics of weight loss by PLA samples in an aqueous medium at a temperature of 20 °C: 1 – 20 % ethanol solution, 2 – soil extract

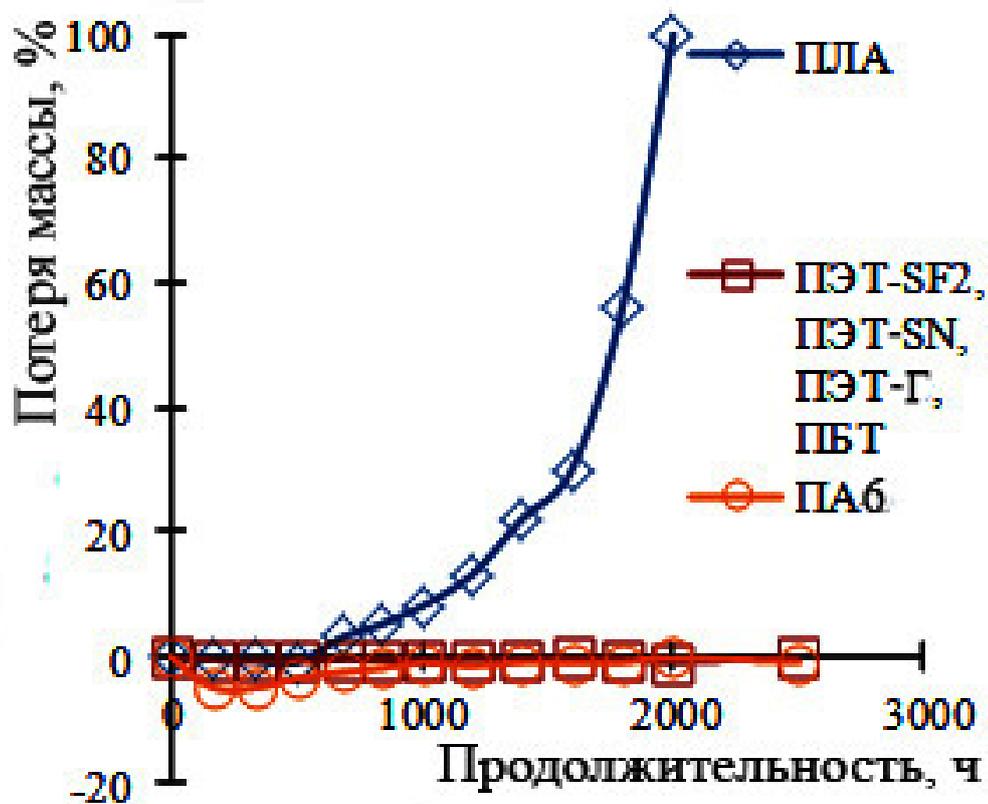


Рисунок 2 — Кинетика потери массы полимерными образцами в водной среде при температуре 60 °С
 Fig. 2 — Kinetics of weight loss of polymer samples in the aqueous medium at a temperature of 60 °C

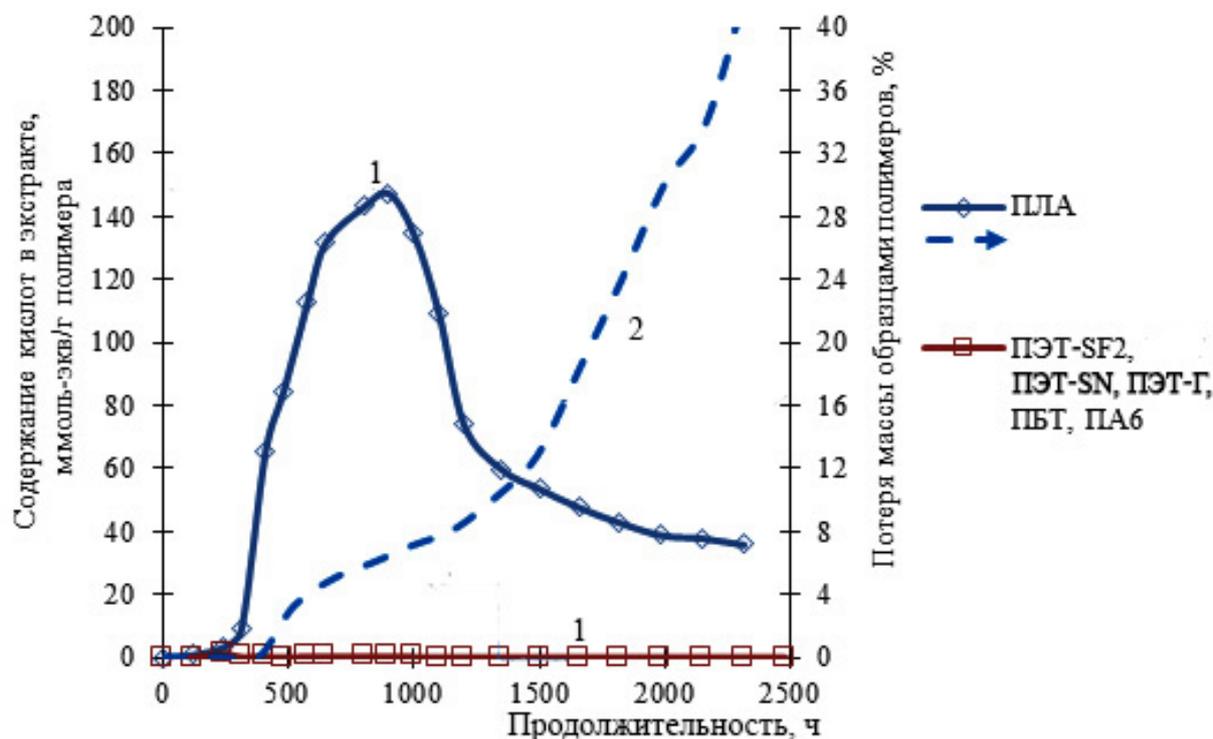


Рисунок 3 — Дифференциальная кривая выделения веществ с кислотными свойствами из образцов полимеров (1) и потеря массы образцами ПЛА (2) в водной среде при температуре 60 °С

Fig. 3 — Differential curve of the release of substances with acidic properties from the samples of polymers (1) and the loss of mass by PLA samples (2) in an aqueous medium at a temperature of 60 °C

При дальнейшем увеличении продолжительности процесса отмечалось постепенное снижение интенсивности выделения молочной кислоты из образцов ПЛА. Постепенно этот процесс стремился к стабилизации до некоторого постоянного значения. Предположительно, «всплеск» активности экстрагирования молочной кислоты из ПЛА связан с выделением продуктов гидролиза, накопленных в образцах ПЛА за время индукционного периода (200 ч). Продолжительность индукционного периода может быть связан со скоростью диффузии воды в образцы ПЛА, скоростью реакции гидролиза сложноэфирных связей, а также скоростью диффузии молочной кислоты из материала.

Необходимо отметить, что потеря массы образцами ПЛА фиксируется позже, чем начинается процесс гидролитической деструкции ПЛА с образованием молочной кислоты (рис. 4).

Фактическое начало деструкции ПЛА в водных средах при температуре 60 °С прослеживается по изменению молекулярной массы полимера (рис. 4), которая начинает уменьшаться сразу после начала эксперимента. Наиболее активное снижение молекулярно-массовых показателей ПЛА отмечается при нахождении ПЛА в водной среде более 250 ч, что можно связать со скоростью диффузии воды в структуру полимера. При этом заметная потеря массы образцами ПЛА отмечается только в тот момент (450–500 ч), когда длина молекулярных цепей уменьшается примерно в 2–3 раза. С уменьшением молекулярной массы также наблюдалась потеря эластичности у полимерных образцов и рост их хрупко-

сти. Это совпадало с началом проявления интенсивного уменьшения массы образцов полилактида.

По всей видимости, данный факт связан с тем, что процесс деструкции полимера приводит к образованию молочной кислоты, вероятно, главным образом за счёт отщепления конечных мономерных звеньев. Последнее выражается в неизменном количестве конечных групп в полимере (кислотного числа полимера). Накапливающиеся низкомолекулярные продукты (молочная кислота и её олигомеры) могут быть в дальнейшем ассимилированы микроорганизмами окружающей среды.

Таким образом, резонно возникает вопрос: насколько правомочно в работах, посвященных вопросам получения и использования в быту и медицинской практике материалов и изделий на основе полилактида, акцентировать внимание на способности этого полимера к биодegradации [7] и насколько допустимо использовать для этого полимера приставку «био»?

Думается, однозначного ответа здесь нет. Важно лишь то, что данный синтетический полимер, получаемый на основе биогенного сырья, обладает уникальным сочетанием свойств, что позволяет его использовать от создания медицинских имплантов до производства упаковочных материалов, тары, текстиля, отделочных материалов для помещений и транспортных средств, не нанося при этом вреда биосфере. Во всяком случае, если можно спорить о том, является ли полилактид биополимером или нет, то вряд ли стоит спорить на счет того, является ли он высокоэкологичным.

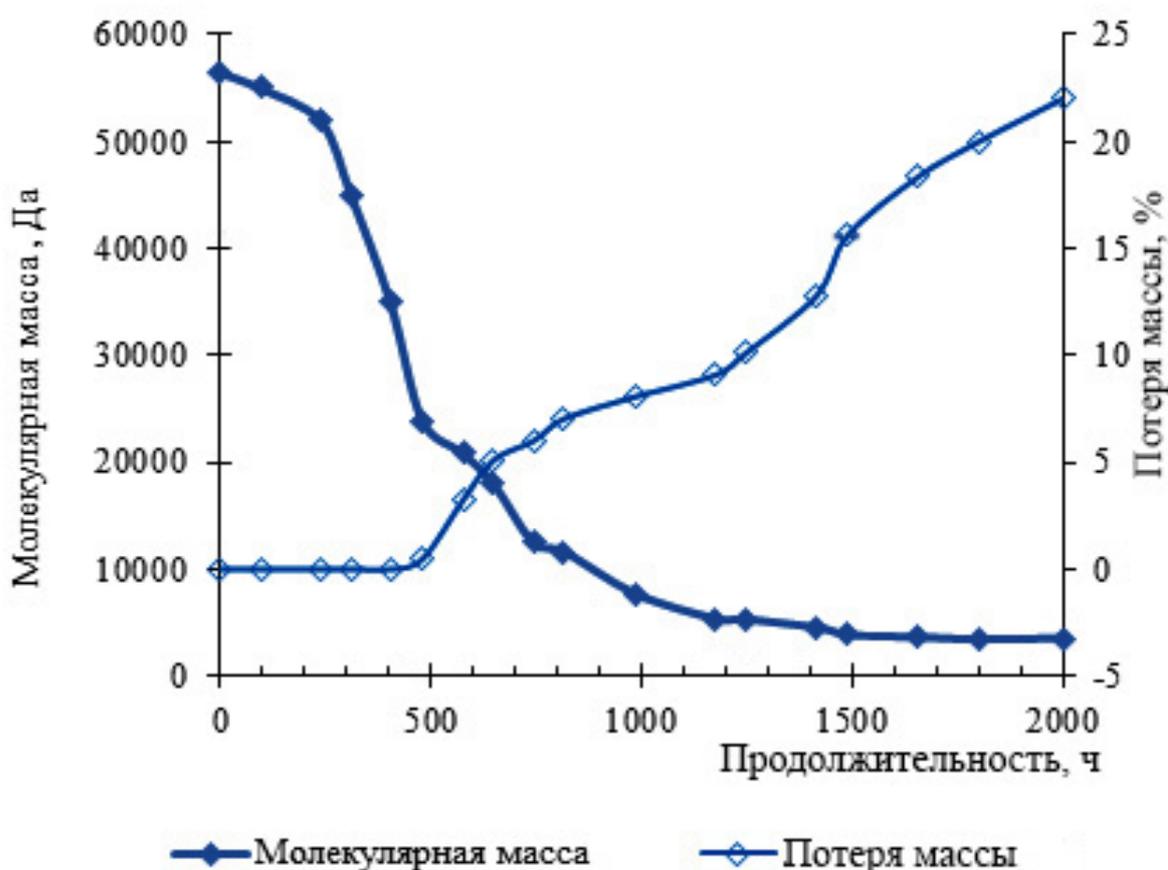


Рисунок 4 — Кинетика потери массы образцами ПЛА и изменения его молекулярной массы в водной среде при температуре 60 °C
 Fig. 4 — Kinetics of weight loss by PLA samples and changes in its molecular weight in an aqueous medium at a temperature of 60 °C

Выводы

Анализ полученных экспериментальных данных указывает на то, что деструкцию высокомолекулярного полилактида следует, прежде всего, связывать со специфической гидролитической неустойчивостью сложноэфирных связей в данном полиэфире. По всей видимости, ферментативные системы подавляющего большинства находящихся в окружающей среде микроорганизмов, как правило, не способны активизировать гидролитическую деструкцию сложноэфирных связей в полилактидах на основе L-молочной кислоты. Их роль в деградации ПЛА может сводиться лишь к ассимиляции до углекислого газа и воды, выделяющейся в результате гидролиза полилактида молочной кислоты.

Обобщение полученных ранее и представленных в данной работе экспериментальных данных указывает на:

- возможность кратковременной «мокрой» обработки изделий из полилактида при повышенных температурах (например, стирки, стерилизации);
- возможность длительной эксплуатации изделий из полилактида при невысоких температурах в условиях повышенной влажности или полного контакта с водой (например, элементы внешней отделки транспортных средств);

– возможность регулирования скорости гидролитической деструкции изделий из полилактида путем изменения условий среды.

Сказанное предопределяет возможность использования ПЛА в качестве экологически безопасного, предсказуемо-деградирующего материала для производства экологически безопасных изделий многофункционального назначения.

Обозначения

ПА6 — поликапроамид; ПБТ — полибутилен-терефталат; ПЛА — полилактид; ПЭТ-Г — поли[этилентерефталат-co-1,4-диметилентерексилентерефталат]; ПЭТ-SF2 — полиэтилентерефталат марки SF2; ПЭТ-SN — полиэтилентерефталат марки SN.

Литература

1. Энгельс Ф. Анти-Дюринг. Диалектика природы. М.: Эксмо, 2017. 832 с.
2. Lactic Acid Market Analysis By Application (Industrial, F&B, Pharmaceuticals, Personal Care) & Polyactic Acid (PLA) Market Analysis By Application (Packaging, Agriculture, Transport, Electronics, Textiles), And Segment Forecasts, 2018 – 2025: Market Research Report. 2017. 160 p.
3. Erwin T. H., Vinka E. T.-H., Rabagob K. R., Glassnerb D. A., Gruberb P. R. Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production // Polymer Degradation and Stability, 2003, vol. 80, pp. 403–419.

4. Kawashima N., Ogawa S., Obuchi S., Matsuo M., Yagi T. Polyactic acid «LACEA» // *Biopolymers*, 2002, vol. 4, pp. 251–274.
5. Кедик С. А., Жаворонок Е. С., Седишев И. П., Панов А. В., Суслов В. В., Петрова Е. А., Сапельников М. Д., Штатов Д. О., Ерёмин Д. В. Полимеры для систем доставки лекарственных веществ пролонгированного действия. Полимеры и сополимеры молочной и гликолевой кислот // *Фармацевтическая технология*, 2013. № 2. С. 18–35.
6. Заявка 20430504. Способ получения волокнистых материалов на основе полимеров молочной кислоты / Рыбаков А. А., Можейко Ю. М., Щербина Л. А., Чвириков П. В., Пырх Т. В., Стефаненко М. В. 2013.
7. Scott Gerald. Abiotic Control of Polymer Biodegradation // *Trends in Polymer Science*, 1997, vol. 5, no. 11, pp. 361–368.
8. Рыбаков А. А., Щербина Л. А., Ткаченко Л. М. Деструкция полилактидных материалов в водной среде // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы междунар. науч.-техн. конференции (19–21 октября 2016 г.). Минск, 2016. С. 154–156.
3. Erwin T. H., Vinka E. T.-H., Rabagob K. R., Glassnerb D. A., Gruberb P. R. Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, vol. 80, pp. 403–419.
4. Kawashima N., Ogawa S., Obuchi S., Matsuo M., Yagi T. Polyactic acid «LACEA». *Biopolymers*, 2002, vol. 4, pp. 251–274.
5. Kedik S. A., Zhavoronok E. S., Sedishev I. P., Panov A. V., Suslov V. V., Petrova E. A., Sapel'nikov M. D., Shatalov D. O., Eremin D. V. Polimery dlya sistem dostavki lekarstvennykh veshchestv prolongirovannogo deystviya. Polimery i sopolimery molochnoy i glikolevoy kislot [Polymers for drug delivery systems of prolonged action. Polymers and copolymers of lactic and glycolic acids]. *Farmatsevticheskaya tekhnologiya* [Pharmaceutical technology], 2013, no. 2, pp. 18–35.
6. Rybakov A. A., Mozheyko Yu. M., Shcherbina L. A., Chvirov P. V., Pyrkh T. V., Stefanenko M. V. Sposob polucheniya voloknistykh materialov na osnove polimerov molochnoy kisloty [The method of obtaining fibrous materials based on polymers of lactic acid]. Patent 20430504, 2013.
7. Scott Gerald. Abiotic Control of Polymer Biodegradation. *Trends in Polymer Science*, 1997, vol. 5, no. 11, pp. 361–368.
8. Rybakov A. A., Shcherbina L. A., Tkachenko L. M. Destruktsiya polilaktidnykh materialov v vodnoy srede [Destruction of polylactide materials in the aqueous medium]. *Materialy mezhdunarodnoy nauchno-tehnicheskoy konferencii "Novye tekhnologii retsiklinga otkhodov proizvodstva i potrebleniya"* [New technologies for recycling production and consumption wastes: materials of the Intern. scientific and technical conference]. Minsk, 2016, pp. 154–156.

References

1. Engel's F. *Anti-Dyuring. Dialektika prirody* [Anti-Dühring. Dialectic of Nature]. Moscow: Eksmo Publ., 2017. 832 p.
2. Lactic Acid Market Analysis By Application (Industrial, F&B, Pharmaceuticals, Personal Care) & Polyactic Acid (PLA) Market Analysis By Application (Packaging, Agriculture, Transport, Electronics, Textiles), And Segment Forecasts, 2018 – 2025: Market Research Report. 2017. 160 p.

Поступила в редакцию 10.12.2018

© Л. А. Щербина, Л. М. Ткаченко, А. А. Рыбаков, И. А. Будкуте, С. С. Строгонова, 2018