

УДК: 667.6

DOI: 10.20535/iwccmm2025327354

ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ НА ФОРМУВАННЯ СТАБІЛЬНИХ ПЛА-ДИСПЕРСІЙ

Анна БІЛОУСОВА,

Аспірант

КПІ ім. Ігоря Сікорського

a.bilousova@kpi.ua

Денис БАКЛАН,

Доктор філософії, асистент

КПІ ім. Ігоря Сікорського

d.baklan@kpi.ua

Олексій МИРОНЮК,

Д. т. н., зав. кафедри ХТКМ

КПІ ім. Ігоря Сікорського

o.myronyuk@kpi.ua

Анотація: Збільшення забруднення довкілля традиційними пластиками на основі нафти стало важливою причиною активного розвитку біорозкладних матеріалів, які виготовляють з відновлюваної сировини, зокрема полімолочної кислоти (ПЛА). Серед численних форм її застосування значний інтерес викликають водні дисперсії, які можуть бути використані для створення функціональних покриттів або плівок. Однак стабільність таких дисперсій та морфологія частинок значною мірою залежать від технологічних параметрів процесу їх одержання. У цій роботі представлено результати дослідження впливу технологічних параметрів на отримання ПЛА-дисперсій. Було розроблено методiku отримання стабільної дисперсії шляхом диспергування розчину ПЛА у дихлорметані в присутності змочувача SDS за низькошвидкісного перемішування, поступового нагрівання та подальшої стабілізації системи згущувачем. Установлено, що дихлорметан забезпечує рівномірне випаровування та дозволяє уникнути передчасної коагуляції частинок, на відміну від етилацетату, який продемонстрував недостатню ефективність у цьому процесі. Також було встановлено, що ультразвукова обробка в застосованих умовах не забезпечує зменшення розміру частинок. Отримані результати дозволили визначити оптимальні умови формування ПЛА-дисперсій з частинками мікронного розміру.

Ключові слова: ПЛА, дисперсія, мікрочастинки, дихлорметан, ультразвукова обробка.

Збільшення забруднення довкілля традиційними пластиками на основі нафти стало важливою причиною активного розвитку біорозкладних матеріалів, які виготовляють з відновлюваної сировини [1]. Серед біополімерів полімолочна кислота (ПЛА) посідає одне з провідних місць завдяки поєднанню

таких характеристик, як біорозкладність, термопластичність, біосумісність, доступність сировини та біовідновлюваність. Згідно з прогнозами, у період з 2024 по 2029 рік ринок біополімерів демонструватиме стійке зростання із середньорічним темпом близько 18 %, причому найбільша частка припадатиме саме на ПЛА [2]. Це зростання відкриває нові можливості для застосування ПЛА в різних галузях, зокрема в виробництві екологічно безпечних покриттів на водній основі.

Зазвичай технології отримання дисперсій включають розчинення ПЛА в органічному розчиннику, диспергування його у водному середовищі, а потім випаровування розчинника, що призводить до утворення частинок ПЛА у воді. Однак стабільність таких дисперсій і розміри сформованих частинок багато в чому залежать від умов їхнього отримання - зокрема, від вибору розчинника, температури, складу водної фази та режиму перемішування [3]. З огляду на це, в роботі проведено дослідження впливу технологічних параметрів на формування ПЛА-дисперсій, для оптимізації умов отримання стабільної системи.

З цієї метою було розроблено експериментальну методику отримання ПЛА-дисперсій. На початковому етапі, за температури 25 °C здійснювали розчинення 0,17 г натрій додецилсульфату (SDS) у 42,86 мл дистильованої води з використанням верхньопривідної мішалки за швидкості обертання не вище 40 об/хв. Підтримання низької швидкості перемішування було критично важливим для запобігання інтенсивному піноутворенню, яке ускладнювало рівномірний розподіл компонентів. Після повного розчинення ПАР (SDS), в суміш поступово вводили 40 мл 15% розчину полілактиду (PLA 4060d, Natureworks) в дихлорметані. Вибір дихлорметану як розчинника обумовлений його оптимальною швидкістю випаровування. Процес перемішування тривав протягом 2-3 годин з поступовим підвищенням температури водяної бані від 25 до 60 °C кожні 15 хвилин на 5-10 °C, після чого систему витримували при 60 °C протягом 10 хвилин. Після цього було додано загущувач (Carbopol Ultrez 21) у вигляді концентрованого водного розчину до 0,65 мас. % для стабілізації

частинок, після чого повторно перемішували на низьких обертах та проводили вакуумування для видалення залишкового дихлорметану. У результаті було отримано дисперсію ПЛА з частинками мікронного розміру (Рис. 1) з мінімальною коагуляцією.

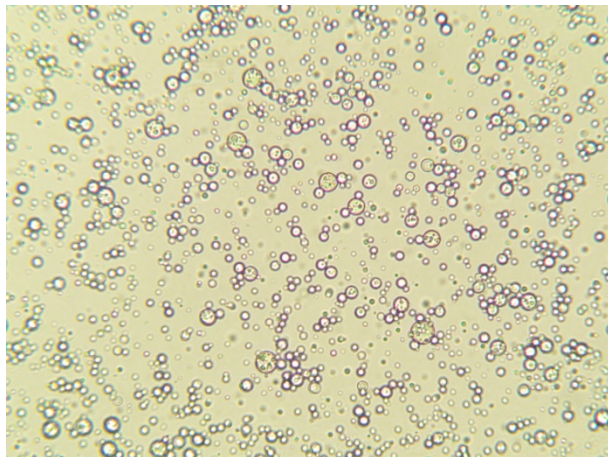


Рис. 1. Фото оптичної мікроскопії частинок ПЛА отриманих з використанням дихлорметану та вакуумуванням (збільшення 10х)

У рамках роботи було випробувано додаткові методики отримання дисперсій ПЛА, проте окремі з них виявилися малорезультативними в заданих умовах. При використанні розчину ПЛА в етилацетаті спостерігалася низька сумісність полімеру з розчинником, що призводило до помутніння розчину. У результаті диспергування коагуляція частинок відбувалася вже в перші 20-30 хвилин перемішування, що перешкоджало формуванню стійкої дисперсії (Рис. 2. а). У інших роботах [4] для усунення цього ефекту застосовували ротаційний випаровувач. Під час дослідження при використанні верхньопривідної мішалки і вакуумної камери досягти аналогічних умов не вдалося, що обмежило ефективність цього методу.

Для зниження розміру частинок дисперсної фази було також випробувано ультразвукову обробку з використанням установки УЗДН-2Т. Однак, на відміну від описаних у літературі [5, 6] результатів, в експериментальних умовах даної роботи його застосування не призвело до зменшення розміру частинок (Рис. 2. б). Можливою причиною є недостатня потужність установки або невідповідність параметрів обробки (потужність, тривалість, режим) системи.

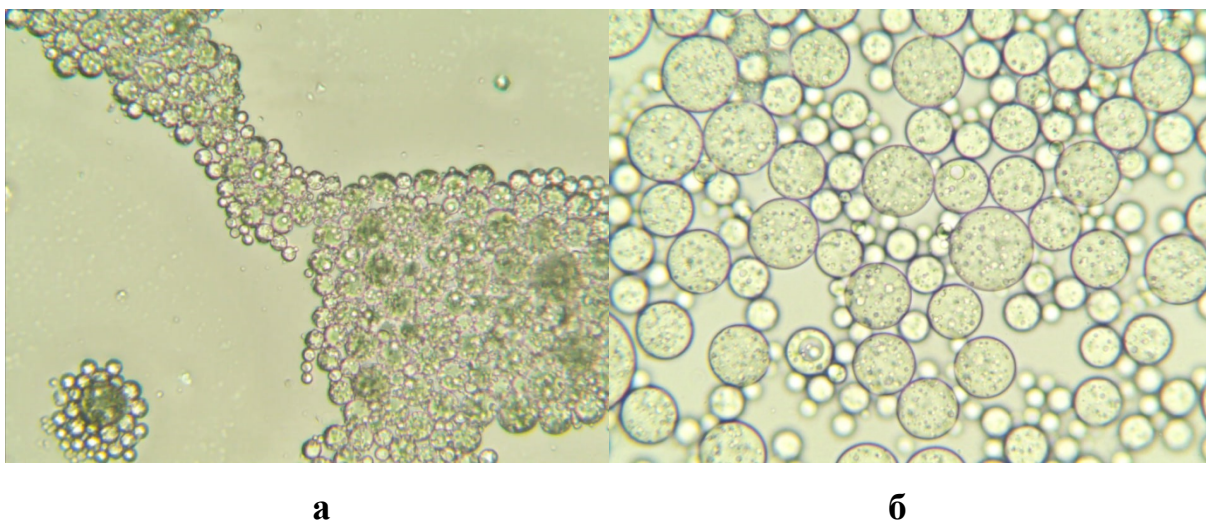


Рис. 2. Фото оптичної мікроскопії отриманих дисперсій (збільшення 10х): а – з використанням етилацетату як розчинника; б – з використанням установки УЗДН-2Т.

ВИСНОВКИ

Проведені спроби модифікації методики показали, що вибір розчинника і способу видалення летючої фази має критичний вплив на стабільність одержуваної дисперсії ПЛА. Застосування етилацетату супроводжувалося швидкою коагуляцією частинок через нерівномірне випаровування. Використання вакуумної камери та мішалки виявилось недостатнім для підтримання необхідних умов. Також показано, що ультразвукова обробка із застосуванням установки УЗДМ-1000 не забезпечила очікуваного зменшення розмірів частинок. На підставі проведених порівнянь було обрано методику із застосуванням розчину ПЛА в дихлорметані, що забезпечує більш рівномірне та швидке випаровування і дає змогу формувати стабільні дисперсії за контрольованого температурного режиму. Вакуумування використовується лише як фінальний етап для повного видалення дихлорметану. Цю схему було взято за основу і використано в подальших дослідженнях як таку, що найбільш відтворюється і технологічно реалізується.

ФІНАНСУВАННЯ

Дослідження виконані в рамках науково-технічної роботи, що фінансуються за рахунок зовнішнього інструменту допомоги Європейського Союзу для виконання зобов'язань України у Рамковій програмі Європейського Союзу з наукових досліджень та

інновацій “Горизонт 2020” «Створення нової технології виробництва біосновних покриттів з використанням іонних рідин» (Договір №РН/53-2024).

Список літератури:

1. Rajeshkumar, G., Seshadri, S. A., Devnani, G., Sanjay, Siengchin, S., Maran, J. P., Al-Dhabi, N. A., Karuppiyah, P., Mariadhas, V. A., Sivarajasekar, N., & Anuf, A. R. (2021). Environment friendly, renewable and sustainable poly lactic acid (PLA) based natural fiber reinforced composites – A comprehensive review. *Journal of Cleaner Production*, 310, 127483. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127483>
2. Lovelace, A. (2025, January 12). Global bio-based polymer production capacity to grow 18% annually through 2029; total capacity expected to reach 5.7 million tonnes with PLA leading growth: Renewable Carbon Initiative. Industry Intelligence Inc. <https://www.industryintel.com/news/global-bio-based-polymer-production-capacity-to-grow-18-annually-through-2029-total-capacity-expected-to-reach-5-7-million-tonnes-with-pla-leading-growth-renewable-carbon-initiative-167362071552>
3. Belletti, G., Buoso, S., Ricci, L., Guillem-Ortiz, A., Aragón-Gutiérrez, A., Bortolini, O., & Bertoldo, M. (2021). Preparations of Poly(lactic acid) Dispersions in Water for Coating Applications. *Polymers*, 13(16), 2767. <https://doi.org/10.3390/polym13162767>
4. Calosi, M., D'Iorio, A., Buratti, E., Cortesi, R., Franco, S., Angelini, R., & Bertoldo, M. (2024). Preparation of high-solid PLA waterborne dispersions with PEG-PLA-PEG block copolymer as surfactant and their use as hydrophobic coating on paper. *Progress in Organic Coatings*, 193, 108541. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108541>
5. Buoso, S., Belletti, G., Ragno, D., Castelvetro, V., & Bertoldo, M. (2022). Rheological Response of Polylactic Acid Dispersions in Water with Xanthan Gum. *ACS Omega*, 7(15), 12536–12548. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05382>
6. Belletti, G., Ronconi, G., Mazzanti, V., Buratti, E., Marchi, L., Sotgiu, G., Calosi, M., Mollica, F., & Bertoldo, M. (2023). Morphology and Mechanical Properties of Poly(vinyl alcohol)/Poly(lactic acid) Blend Films Prepared from Aqueous Dispersions. *Macromolecular Materials and Engineering*, 309(1). <https://doi.org/10.1002/mame.202300237>

References:

1. Rajeshkumar, G., Seshadri, S. A., Devnani, G., Sanjay, Siengchin, S., Maran, J. P., Al-Dhabi, N. A., Karuppiyah, P., Mariadhas, V. A., Sivarajasekar, N., & Anuf, A. R. (2021). Environment friendly, renewable and sustainable poly lactic acid (PLA) based natural fiber reinforced composites – A comprehensive review. *Journal of Cleaner Production*, 310, 127483. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127483>
2. Lovelace, A. (2025, January 12). Global bio-based polymer production capacity to grow 18% annually through 2029; total capacity expected to reach 5.7 million tonnes with PLA leading growth: Renewable Carbon Initiative. Industry Intelligence Inc. <https://www.industryintel.com/news/global-bio-based-polymer-production-capacity-to-grow-18-annually-through-2029-total-capacity-expected-to-reach-5-7-million-tonnes-with-pla-leading-growth-renewable-carbon-initiative-167362071552>
3. Belletti, G., Buoso, S., Ricci, L., Guillem-Ortiz, A., Aragón-Gutiérrez, A., Bortolini, O., & Bertoldo, M. (2021). Preparations of Poly(lactic acid) Dispersions in Water for Coating Applications. *Polymers*, 13(16), 2767. <https://doi.org/10.3390/polym13162767>
4. Calosi, M., D'Iorio, A., Buratti, E., Cortesi, R., Franco, S., Angelini, R., & Bertoldo, M. (2024). Preparation of high-solid PLA waterborne dispersions with PEG-PLA-PEG block copolymer as surfactant and their use as hydrophobic coating on paper. *Progress in Organic Coatings*, 193, 108541. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108541>

5. Buoso, S., Belletti, G., Ragno, D., Castelvetro, V., & Bertoldo, M. (2022). Rheological Response of Polylactic Acid Dispersions in Water with Xanthan Gum. *ACS Omega*, 7(15), 12536–12548. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05382>
6. Belletti, G., Ronconi, G., Mazzanti, V., Buratti, E., Marchi, L., Sotgiu, G., Calosi, M., Mollica, F., & Bertoldo, M. (2023). Morphology and Mechanical Properties of Poly(vinyl alcohol)/Poly(lactic acid) Blend Films Prepared from Aqueous Dispersions. *Macromolecular Materials and Engineering*, 309(1). <https://doi.org/10.1002/mame.202300237>

INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS ON THE FORMATION OF STABLE PLASMA DISPERSIONS

Anna BILOUSOVA

PhD student,

Denys BAKLAN

PhD, assistant ,

Oleksiy MYRONYUK

Doctor of Technical Sciences, Head of Department

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

Abstract: *Increasing environmental pollution by traditional oil-based plastics has become an important reason for the active development of biodegradable materials made from renewable raw materials, in particular polylactic acid (PLA). Among its numerous applications, aqueous dispersions are of great interest, as they can be used to create functional coatings or films. However, the stability of such dispersions and the morphology of the particles largely depend on the technological parameters of the process of their preparation. This paper presents the results of a study of the influence of technological parameters on the preparation of PLA dispersions. A methodology was developed for obtaining a stable dispersion by dispersing a solution of PLA in dichloromethane in the presence of SDS wetting agent under low-speed stirring, gradual heating, and subsequent stabilization of the system with a thickener. It was found that dichloromethane ensures uniform evaporation and avoids premature coagulation of the particles, unlike ethyl acetate, which demonstrated insufficient efficiency in this process. It was also found that sonication under the applied conditions does not reduce the particle size. The obtained results allowed us to determine the optimal conditions for the formation of PLA dispersions with micron-sized particles.*

Key words: *PLA, dispersion, microparticles, dichloromethane, sonication.*