



<https://doi.org/10.15407/polymerj.47.02.049>

УДК 539.5:678

ВАЛЕНТИНА БОЙКО

ORCID: 0000-0002-5527-0468

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,

48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна

e-mail: valboyko54@gmail.com

СЕРГІЙ РЯБОВ

ORCID: 0000-0003-2996-3794

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна

e-mail: sergii.riabov@gmail.com

ЛАРИСА КОБРИНА

ORCID: 0000-0001-6801-0801

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна

e-mail: kobrina.larisa@gmail.com

ІВАН КОХАН

ORCID: 0000-0002-6597-5357

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна

e-mail: ivan.v.kokhan@gmail.com

БІОРОЗКЛАДНІ ПОЛІМЕРИ. Ч А С Т И Н А 2. ПОЛІМОЛОЧНА ТА ПОЛІГЛІКОЛЕВА КИСЛОТИ — СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ, МОДИФІКАЦІЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ

Останнім часом у світовій практиці полімерного матеріалознавства широко втілюються технології виробництва біорозкладних полімерних матеріалів на основі природновідновлюваної сировини. Це дає змогу знизити викиди вуглецю в атмосферу, оскільки біологічна сировина поглинає CO_2 з повітря, а також зменшити накопичення у довкіллі полімерних відходів завдяки швидшому природному розкладанню біорозкладних полімерів порівняно з традиційними пластиками з викопної сировини. В огляді проаналізовано літературні джерела за останні два десятиліття за питань отримання й використання таких біорозкладних полімерів як полімолочна (ПМК) і полігліколева (ПГК) кислоти. Ці полімери синтезують із природних мономерів — молочної (МК) і гліколевої (ГК) кислоти, які отримують шляхом бродіння крохмалю чи цукру. Описано синтез і характеристики мономерів МК і ГК. Розглянуто способи полімеризації МК. Показано, що фізичні, термічні й механічні властивості ПМК залежать від молекулярної маси, молекулярно-масового розподілу, співвідношення оптичних ізомерів МК. Наведено властивості ПМК, отриманої з різних ізомерів, а також фізико-хімічні характеристики ПМК у порівнянні з синтетичними полімерами, а саме з поліпропіленом, поліетилен-терефталатом і поліамідом. Розглянуто приклади кополімеризації мономеру МК з ГК, ϵ -капролактоном, диметилсилоксаном, етиленгліколем, здійсненої з використанням різних каталізаторів, а також методи модифікації ПМК шляхом додавання наночастинок цинку, міді, срібла, діоксидів титану і кремнію тощо, або шляхом пластифікації різноманітними

Цитування: Бойко В., Рябов С., Кобрина Л., Кохан І. Біорозкладні полімери. Ч а с т и н а 2. Полімолочна та полігліколева кислоти — синтез, властивості, модифікація та застосування. *Полімерний журнал*. 2025. 47, № 2. С. 49—58. <https://doi.org/10.15407/polymerj.47.02.049>

© Publisher PH “Akadempriodyka” of the NAS of Ukraine, 2025. This is an open access article distributed under the CC BY-ND 4.0 licence

хімічними сполуками, що дає змогу поліпшити реологічні, термічні, механічні, антибактеріальні та інші властивості полімерних матеріалів на її основі. Подано різні методи синтезу ПГК і його властивості, зокрема наведено коефіцієнт газопроникності ПГК у порівнянні з аналогічними характеристиками ПМК і синтетичних полімерів — поліетилену, поліпропілену, поліетилентерефталату, полівінілхлориду та поліаміду. Описано галузі використання ПМК і ПГК, а також механізм розкладання цих полімерів у природі. Загалом огляд охоплює 56 науково-технічних публікацій, з аналізу яких можна зробити висновок, що синтез біополімерів з природних мономерів, таких як молочна та гліколева кислоти, актуальний і обґрунтований з погляду економіки та екології.

Ключові слова: біорозкладні полімери, біорозкладні полімерні матеріали, молочна кислота, полімолочна кислота, гліколева кислота, полігліколева кислота.

Вступ

Екологічні проблеми глобального потепління та забруднення полімерним сміттям з викопної сировини сприяють збільшенню попиту на альтернативні матеріали. Як було показано в нашій попередній статті [1], останнім часом широко втілюються технології виробництва біорозкладних полімерних матеріалів (БРПМ) на основі природно-відновлюваної сировини (полісахариди, білки рослинного та тваринного походження). Це дає змогу знизити викиди вуглецю в атмосферу (оскільки біологічна сировина поглинає CO_2 з повітря), а також зменшити забруднення навколишнього середовища накопиченням полімерних відходів завдяки швидшому біологічному розкладанню порівняно з традиційними пластиками. Один зі шляхів виробництва біорозкладних полімерів (БРП) — синтез із природних мономерів, таких як молочна (МК) або гліколева (ГК) кислоти, які отримують з поновлюваних джерел (бродиння крохмалю або цукру) [2].

Полімолочна кислота (полілактид)

Полімолочна кислота (полілактид, полі(3,6-диметил-1,4-діоксан-2,5-діон)-аліфатичний поліестер загальної формули $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3)_x$, мономер якого є МК (рис. 1).

Молочна кислота (2-гідроксипропанова кислота, $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—COOH}$) (МК) вперше була отримана шведським хіміком Карлом Вільгельмом Шеєле 1780 р. Дуже поширена в природі, вона є кінцевим продуктом молочнокислого бродиння, яке відбувається при прокисанні цукровмісних речовин (молоко, рослинний сік тощо) [2].

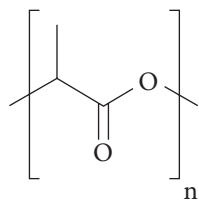


Рис. 1. Мономерна ланка ПМК

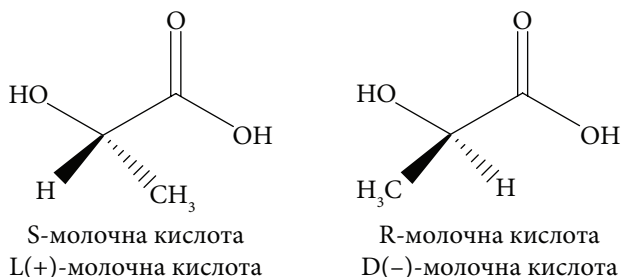


Рис. 2. Стереїзомери молочної кислоти

МК існує у вигляді двох оптично активних форм: правообертальна форма, яка називається L(+) або S-молочна кислота, й лівообертальна форма, яка називається D(–) або R-молочна кислота (рис. 2). Знак (+) або (–) вказує напрямом обертання плоскополяризованого світла цією речовиною [3].

МК можна отримати шляхом хімічного синтезу або шляхом мікробного бродиння за допомогою лактатдегідрогенази з вуглеводмісних продуктів сільськогосподарського чи харчового виробництва (глюкози, кукурудзяного сиропу, соку цукрового буряка, сироватки, крохмалю тощо). Із м'язів тварин отримують правообертальну МК, лівообертальна утворюється шляхом бродиння з рослинної сировини [3]. Продуктом хімічного синтезу завжди є рацемічна суміш ізомерів МК, натомість при ферментативному виробництві можна отримати оптично чисту L(+) чи D(–) МК або їх рацемат залежно від виду бактерій та цукрової сировини. Зазвичай промислове виробництво МК здійснюється шляхом ферментації, оскільки хімічний синтез має багато обмежень, зокрема високі виробничі витрати й неможливість виробляти лише бажані стереїзомери L-МК [4–7].

Під час дегідратації за підвищеної температури L-МК полімеризується. Однак процес потребує значних енергетичних витрат, при

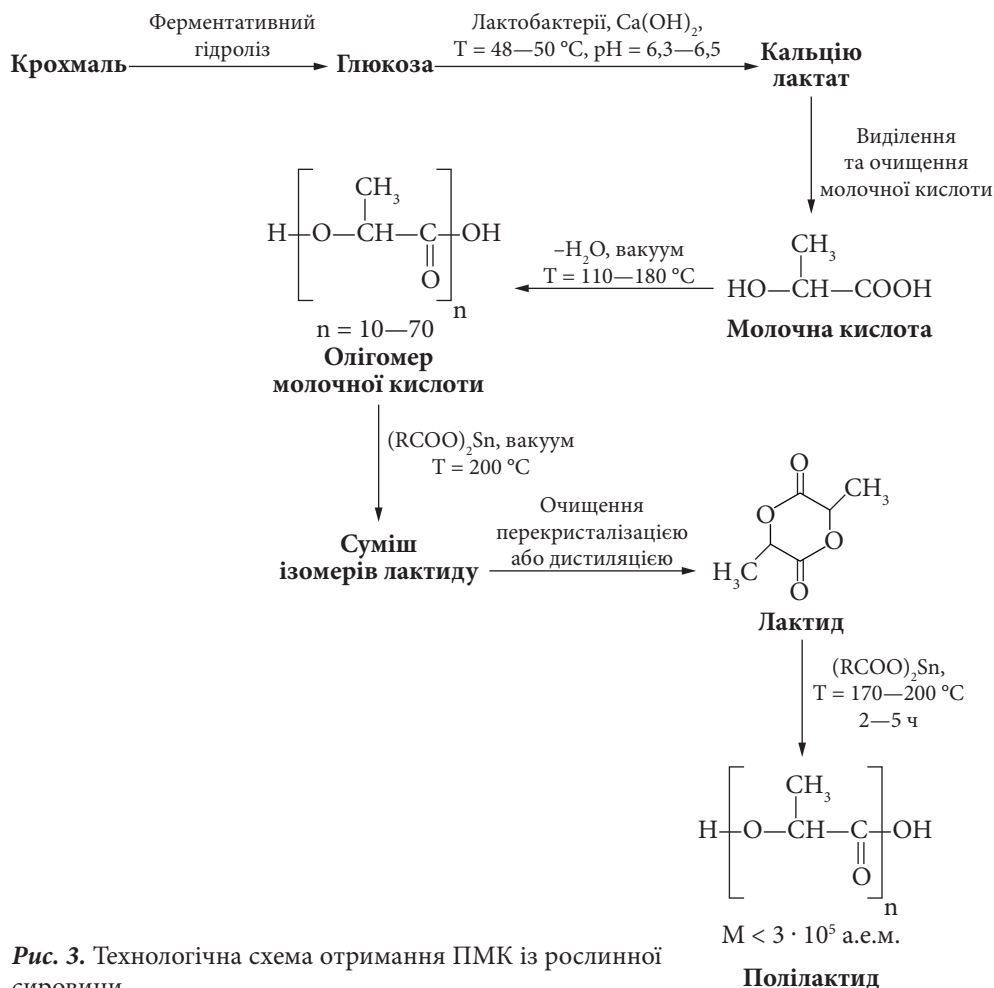


Рис. 3. Технологічна схема отримання ПМК із рослинної сировини

цьому отримуваний продукт має низьку молекулярну масу і незадовільний молекулярно-масовий розподіл внаслідок побічних реакцій. Інший спосіб — полімеризація з розкриттям циклу димеру МК (лактиду). Механізм реакції може бути різний: аніонний, катіонний, координаційний за наявності каталізаторів; при цьому утворюється полімолочна кислота L-ПМК з високою молекулярною масою та задовільними технологічними властивостями. Як каталізатори найчастіше використовують кислоти Льюїса у вигляді солей алюмінію, танталу, титану, цинку, іноді лужноземельних металів, алкохолів лужних металів [6].

На рис. 3 наведено технологічну схему отримання ПМК із рослинної сировини, яка містить крохмаль. Цей процес практично безвідходний: основна маса відходів виникає при виробництві молочної кислоти (біомаса після ферментації при отриманні глюкози), вони утилізуються без проблем.

Фізичні, термічні й механічні властивості ПМК залежать від молекулярної маси, молекулярно-масового розподілу, співвідношення оптичних ізомерів. Полімолочна кислота, отримана з оптично чистих ізомерів L-МК чи D-МК, — це частково кристалічний полімер, а кополімер із рацемату D(-)/L(+) молочних кислот (50/50) — аморфний. Стереоконформаційна кристалізація енантіомерного полі(L-МК) із полі(D-МК) забезпечує значне поліпшення властивостей матеріалу завдяки сильній молекулярній взаємодії між одиницями L-МК і D-МК [8, 9]. Властивості різних видів ПМК наведено в табл. 1 [10].

Варіюючи співвідношення оптичних ізомерів, можна отримувати ПМК із властивостями, близькими до характеристик синтетичних полімерів від поліпропілену до поліаміду (табл. 2) [11].

Крім гомополімерів МК синтезують і кополімери, які мають кращі параметри, ніж чиста

Таблиця 1. Властивості ПМК, отриманої з різних ізомерів

Показники	Полі-L(+)-МК	Полі-D(-)-МК	Полі-DLMK
Кристалічна структура	Напівкристалічна	Напівкристалічна	Аморфна
Температура склування, °C	50—65	50—65	50—60
Температура плавлення, °C	170—200	120—150	—
Модуль розтягування, ГПа	7—10	7—10	1,5—1,9
Міцність на розрив, МПа	15,5—150,0	1,5—150,0	27,6—50,0
Відносне подовження, %	12—26	20—30	30—35

Таблиця 2. Фізико-хімічні характеристики ПМК у порівнянні з синтетичними полімерами

Показники	Полімери			
	Полімо- лочна кислота	Поліпро- пілен	Поліети- лен-тереф- талат	Полі- амід 66
Густина, г/см ³	1,25	0,90	1,40	1,20
Міцність на розрив, МПа	109,97	189,95	204,95	249,94
Модуль міцності на розтяг, МПа	3299,26	2399,46	3799,15	1824,59
Відносне подовження, %	160	110	140	125
Стійкість до розриву, г/мм	0,3810	0,1316	0,4572	0,3302

ПМК. Наприклад при кополімеризації лактиду з гліколідом підвищуються теплостійкість і механічна міцність, скорочується термін біоруйнування, що робить привабливішим цей вид полімерної сировини для промислового застосування. Причому варіювання співвідношення мономерів істотно впливає на властивості отриманого полімеру. Наразі відомі кополімери L-МК із ϵ -капролактоном, диметилсилоксаном, етиленгліколем, отримані з використанням різних каталізаторів [12—14].

Поліпшити реологічні, термічні, механічні, антибактеріальні та інші властивості полімерних матеріалів на основі ПМК можна шляхом їх модифікації [15], зокрема додаванням до полімерної матриці наночастинок цинку, міді, срібла, діоксидів титану та кремнію тощо

[16—19]. Наприклад наносумісні плівки ПМК зі сріблом й діоксидом титану демонструють хорошу антимікробну активність щодо кишкової палички *Escherichia coli* та бактерії *Listeria monocytogenes* [16], що має велике значення при використанні таких матеріалів у харчовій упаковці для подовження терміну зберігання їжі. Іншим способом модифікації композитів на основі ПМК є застосування пластифікаторів. У роботі [20] як пластифікатори для модифікації плівок ПМК використовували малеїновану бавовняну і малеїновану лляну олії; у першому випадку досягали кращого ефекту. Пластифікують ПМК різноманітними хімічними сполуками: поліетиленгліколем, цитратними естерами, поліадипінатами, епоксидованими оліями, олігомерами МК, гліцерином тощо [21—26].

Оскільки ПМК позиціонують як екологічний полімер й відповідно використовують для створення біорозкладний полімерних матеріалів, тому й при виборі речовин, які можуть бути застосовані для пластифікації ПМК, часто роблять спроби застосувати речовини природного походження. Серед таких речовин як пластифікатори були досліджені карданол, триетилцитрат, ацетилтрибутилцитрат та епоксидована соєва олія.

Карданол — це фенольний ліпід, який видобувають з анакардової кислоти, основного компонента рідини, що отримують зі шкаралупи горіхів кеш'ю (*cashew nutshell liquid* — CNSL) і яка є побічним продуктом перероблення кеш'ю, і може бути застосований для пластифікації ПМК [27, 56].

Триетилцитрат — естер лимонної кислоти, використовують як харчову добавку (E1505), а також як і пластифікатор для різних полімерних матеріалів, зокрема для пластифікації ПМК [28].

Ацетилтрибутилцитрат — органічна речовина, яку отримують шляхом естерифікації лимонної кислоти з бутанолом. Широко використовують у промисловості як пластифікатор, зокрема і для ПМК [29].

Епоксидовану соєву олію виготовляють окисненням соєвої олії. Має такі переваги як низька летючість, широко використовується як нетоксичний пластифікатор для різних полімерних матеріалів, зокрема для ПМК [30].

За технологічними властивостями ПМК — термопластичний поліестер, який можна переробляти всіма методами, придатними для

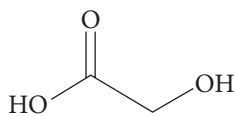


Рис. 4. Формула гліколевої кислоти

традиційних синтетичних термопластів, а саме: екструзією, литтям під тиском, термоформуванням, видуванням, виготовленням плівок із розплавів [31, 32]. Тому його цілком

можна розглядати як полімерний матеріал широкого спектра застосування. Плівки й пластики на основі ПМК застосовують як тару та упаковку медичних і гігієнічних виробів, харчових продуктів, електронних пристроїв тощо. Плівки використовують і в сільському господарстві. З ПМК виготовляють неткані матеріали (вологі серветки, мішки). Литтям під тиском отримують іграшки та посуд. Важливим аспектом застосування ПМК є створення матеріалів для медицини (лікарські форми, трансплантати). Також ПМК — це найкращий матеріал для друку на 3D-принтері [33—39]. Наразі ПМК — один із найбільш використовуваних біополімерів. У 2019 р. світовий обсяг виробництва цього біоплімеру становив близько 190 000 тонн [2].

Відходи ПМК-матеріалів руйнуються як за аеробних, так і за анаеробних умов [40]. Фотодеструкція полілактидів відбувається за реакцією Норріша II типу. Але визначальна при розкладанні цих матеріалів стадія гідролізу. Ступінь гідролізу збільшується в ряду ПМК(L) < ПМК(D,L) < ПМК(D) < кополімер лактиду й гліколіду.

Біодеградація відходів ПМК відбувається під дією таких бактеріальних культур як *Saccharothrix*, *Kibdelosporangium*, *Pseudonocardia*, *Lentzea*, *Amycolatopsis* та ін. за допомогою ферментів ліпази, естерази, алкалози, протеїнази та кутинази [40].

Водночас відходи ПМК можуть швидко розкладатися протягом кількох місяців за температури близько 58 °C і зазвичай за умов промислового компостування. Тому альтернативою прямій біодеградації є розроблення та впровадження інших технологій перероблення відпрацьованих виробів із ПМК. У роботі [41] наведено результати хімічного перероблення ПМК на основі розчинників (гідроліз, алкоголіз з використанням метанолу чи етанолу). Проведені дослідження показали, що всі технології хімічного перероблення працюють краще з екологічного погляду порівняно з

прямим спалюванням відходів ПМК. У статті [42] описано методи повторного перероблення (recycling) ПМК, використання спеціальних добавок і значення їх для підтримання прийнятних властивостей ПМК після циклів повторного оброблення. Показано й обговорено вплив повторного оброблення та перероблення на молекулярну структуру, реологічні й термомеханічні властивості ПМК. Такі технології дають змогу створювати економічно життєздатні варіанти завершення терміну експлуатації полімерних матеріалів на основі ПМК.

Полігліколева кислота (полігліколід)

Полігліколева кислота (ПГК) — аліфатичний поліестер типу $[-(\text{CH}_2)_z-\text{CO}-\text{O}-]_n$, мономером якого є гліколева кислота (ГК) (рис. 4) [2].

Гліколева кислота (2-гідрооксіоцтова кислота, гідрооксиметанова кислота) — найменша α -гідроксикислота, що містить як спиртову, так і карбоксильну групи. Гліколевую кислоту можна отримати або з нафти, або з відновлюваних джерел, наприклад з цукрової тростини, цукрового буряка, винограду, ананасу тощо, для чого розроблені відповідні дріжджові штами й реакції бродіння [43].

У загальному вигляді отримання ПГК можна подати двома реакціями, наведеними на рис. 5: пряма поліконденсація ГК із використанням каталізаторів (рис. 5, а) та полімеризація димеру ГК (гліколіду) з розкриттям кільця останнього (рис. 5, б) за участю ініціатора й каталізатора [44]. Для синтезу ПГК були розроблені системи з використанням різних факторів, а саме: вибором розчинника, каталізатора та ініціатора реакції, а також парамет-



Рис. 5. Схема синтезу ПГК: а — пряма поліконденсація; б — полімеризація гліколіду

рів технологічного процесу — температури й тиску в реакторі.

В огляді [45] детально описано різні методи синтезу ПГК, зокрема пряму та азеотропну поліконденсацію; реакції кислотного й ензимного каталізу; олігомеризацію гліколевої кислоти й реакції ланцюгового сполучення; синтез ПГК поліконденсацією галогенацетатів у твердому стані; полімеризацію гліколізу в розплав чи масі; суспензійну або емульсійну полімеризацію. Вибір методу синтезу та його параметри істотно впливають на кінцеві характеристики отриманого полімеру від низькомолекулярного та повністю аморфного до високомолекулярного з високим ступенем кристалічності (до 55 %).

Полігліколева кислота має стереорегулярну хімічну будову, подібну до ПМК, але без бічної метильної групи, що уможливорює досягнення щільного упакування макроланцюгів і високого ступеня кристалічності (45—55 %), термічної стабільності ($T = 220\text{—}230\text{ }^{\circ}\text{C}$), високої механічної міцності (115 МПа) і жорсткості (7 ГПа). При цьому подовження при розтягуванні незначне (від 1,5 до 20,0 %). ПГК стійка до більшості звичайних органічних

розчинників, вона розчиняється лише в гексафторізопропанолі.

Фізико-механічні показники ПГК наведені в табл. 3 [45].

Стереохімічна будова та щільне упакування макроланцюгів ПГК забезпечують високий бар'єр для проникнення молекул газів. У табл. 4 [2] наведено показники газопроникності ПГК у порівнянні з іншими полімерами. Газопроникність ПГК становить $0,036\text{ см}^3$ кисню та $0,19\text{ см}^3$ вуглекислого газу, що майже в 1000 разів менше, ніж у ПМК, для водяної пари показник менший у 40 разів. Крім того, ПГК демонструє меншу проникність порівняно з поліамідом 6, поліетилентерефталатом і полівінілхлоридом, які зазвичай використовують для виготовлення плівкових і пакувальних матеріалів, що робить її ідеальною сировиною для цих галузей. Додаток ПГК може значно поліпшити бар'єрні характеристики ПМК в упакуванні.

Втім, гомополімери ПГК мають ряд істотних недоліків [46], а саме: температура плавлення $220\text{—}230\text{ }^{\circ}\text{C}$ близька до температури термічної деструкції, що ускладнює технологічний процес формування виробів; незадовільні еластичні властивості (крихкість, низький показник подовження при розтягуванні) обмежують придатність для застосування; висока швидкість гідролізу і, відповідно, біологічної деструкції скорочують термін використання. Ці проблеми можна вирішити за допомогою кополімеризації з такими мономерами як лактид, ϵ -капролактон, триметиленкарбонат та ін. [46]. Для отримання кополімерів з ПГК використовують також триметиленкарбонат [47], біс-2-гідроксиетилтерефталат [48], бутиленадипінат і бутиленсукцинат [49] тощо. Варіювання складу комономерів та їх співвідношення дає змогу поліпшити механічні властивості й кінетику

Таблиця 3. Властивості полігліколевої кислоти

Назва показника	Кількісне значення
Температура склування, $^{\circ}\text{C}$	35—40
Температура плавлення, $^{\circ}\text{C}$	220—230
Температура кристалізації, $^{\circ}\text{C}$	180—200
Ступінь кристалізації, %	45—55
Тривалість розкладання, тижні	6
Густина, г/см^3	1,50—1,71
Міцність на розрив, МПа	60,0—99,7
Модуль міцності при розтягуванні, ГПа	6,0—7,0
Відносне подовження при розтягуванні, %	1,5—20,0

Таблиця 4. Газо- і паропроникність ($\text{см}^3 \cdot 2,54\text{ мкм}/(645\text{ см}^2 \cdot \text{доба} \cdot \text{атм})$) ПГК у порівнянні з ПМК і синтетичними полімерами [2]

Газ	Полімери						
	ПГК	ПМК	ПП*	ПЕТ*	ПЕВГ*	ПВХ*	ПА-6*
Кисень	0,036	38—42	150—800	3—6	130—185	4—30	2—3
Діоксид вуглецю	0,190	183—200	150—650	1—2,8	400—700	4—50	10—12
Водяна пара	0,500	18—22	0,5—0,7	1—2,8	0,3—0,4	1,5	16—23

* ПП — поліпропілен; ПЕТ — поліетилентерефталат; ПЕВГ — поліетилен високої густини; ПВХ — полівінілхлорид; ПА-6 — поліамід 6.

деградації отриманих матеріалів відповідно до вимог експлуатації виробів з них.

Крім кополімерів ПГК для цільового застосування використовують також суміші її з іншими полімерами й нанонаповнювачами. Виявлено, що ПГК обмежено змішується з неполярними полімерами, але погано поєднується з полярними. Проте сумісність можна поліпшити, додавши до сумішей відповідний компатибілізатор [46].

Полімерні матеріали з полігліколевої кислоти широко застосовують у біомедицині, зокрема для виготовлення ниток, що біологічно розкладаються, пристроїв для доставки ліків, каркасів, імплантатів, у галузі тканинної інженерії [45, 46, 50—52]. Високі механічні властивості й газонепроникність ПГК роблять цей полімер перспективним для інженерного застосування

для формування покриттів, мембран, датчиків, упакування тощо [2, 46]. Біологічно ПГК швидко розкладається і на 100 % компостується, за характером деструкції подібна до целюлози [46, 53].

Висновки

Отже попри те, що синтез біополімерів із природних мономерів, таких як молочна та гліколева кислоти, дорожчий за отримання полімерів з нафти, екологічність БРП визначає безперечну пріоритетність, а зменшення собівартості підвищує їхню конкурентоспроможність. Тому пошук дешевих сировинних джерел, а також нових технологічних рішень одержання ПМК та ПГК та їхніх похідних є актуальним і затребуваним [2, 54, 55].

REFERENCES

1. Boiko V., Riabov S., Kobrina L., Dmitrieva T., Sinelnikov S. Biodegradable polymers. Part 1: polymers from naturally renewable raw materials *Polimernyi Zhurnal*, 2024, 4: 243—258. <https://doi.org/10.15407/polymerj.46.04.243>
2. Jem K.J., Tan. B. The development and challenges of poly (lactic acid) and poly(glycolic acid). *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2020, 3, 2: 60—70. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.01.002>
3. Li G., Zhao M., Xu, F., Yang B., Li X., Meng X., Teng L., Sun F., Li, Y. Synthesis and biological application of polylactic acid. *Molecules*, 2020, 25, 21: 5023. <https://doi.org/10.3390/molecules25215023>
4. Jamshidian M., Tehrani E.A., Imran M., Jacquot M., Desobry S. Poly-lactic acid: production, applications, nanocomposites, and release studies. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 2010, 9, 5: 552—571. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x>
5. Khouri N.G., Bahú J.O., Blanco-Llamero C., Severino P., Concha V. O., Souto E. B. Polylactic Acid (PLA): Properties, Synthesis, and Biomedical Applications. *Journal of Molecular Structure*, 2024. 138243. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.138243>
6. Cunha B.L., Bahú J.O., Xavier L.F., Crivellin S., de Souza S.D., Lodi L., Jardim A.L., Filho R.M., Schiavon M.I.R. B., Souto E.B. Lactide: production routes, properties, and applications. *Bioengineering*, 2022, 9, 4: 164. <https://doi.org/10.3390/bioengineering9040164>
7. Macedo J.V.C., de Barros Ranke F. F., Escaramboni B., Campioni T. S., Núñez E.G.F., de Oliva Neto P. Cost-effective lactic acid production by fermentation of agro-industrial residues. 2020. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 27: 101706. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2020.101706>
8. Feng L., Bian X., Li G., Chen X. The thermal properties and structural evolution of poly (l-lactide)/poly (d-lactide) blends. *Macromolecules*, 2021, 54, 21: 10163—10176. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c01866>
9. Luo F., Fortenberry A., Ren J., Qiang Z. Recent progress in enhancing poly (lactic acid) stereocomplex formation for material property improvement. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 688. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00688>
10. Pang X., Zhuang X., Tang Z., Chen X. Polylactic acid (PLA): research, development and industrialization. *Biotechnol. J.*, 2010, 5, No 11: 1125—1136. <https://doi.org/10.1002/biot.201000135>
11. Jiménez L., Mena M. J., Prendiz J., Salas L., Vega-Baudrit J. Polylactic acid (PLA) as a bioplastic and its possible application in the food industry. *J Food Sci. Nutr.* 2019. 5, No 2: 2—6. <https://doi.org/10.24966/FSN-1076/100048>
12. Giammona G., Craparo E. F. Biomedical applications of polylactide (PLA) and its copolymers. *Molecules*, 2018, 23, 4: 980. <https://doi.org/10.3390/molecules23040980>
13. Walczak J., Chrzanowski M., Krucińska I. Research on a nonwoven fabric made from multi-block biodegradable copolymer based on L-lactide, glycolide, and trimethylene carbonate with shape memory. *Molecules*, 2017, 22, 8: 1325. <https://doi.org/10.3390/molecules22081325>
14. Chen Y., Zhang J., Zhang Y., Cao W., Liu X., Bao J., Zhang X., Chen, W. Poly (L-lactide)-b-poly(ε-caprolactone)-b-poly(D, L-lactide) copolymers with enhanced toughness and strength by regulating crystallization and phase separation. *Journal of Polymer Science*, 2023. 61, 19: 2303—2315. <https://doi.org/10.1002/pol.20230425>

15. Zou W., Huang J., Su J., Zeng W., Liang Y., Chen R., Zhang H., Min Y., Guo, Z. Review on modification of poly (lactic acid) in physical and mechanical properties. *ES Food & Agroforestry*, 2021, 6: 3—11. <https://dx.doi.org/10.30919/esfaf562>
16. Li W., Zhang C., Chi H., Li L., Lan T., Han P., Chen H., Qin Y. Development of Antimicrobial Packaging Film Made from Poly (Lactic Acid) Incorporating Titanium Dioxide and Silver Nanoparticles. *Molecules*, 2017, 22:1170. <https://doi.org/10.3390/molecules22071170>
17. Mulla M.Z., Rahman M.R.T., Marcos B., Tiwari B., Pathania S. Poly Lactic Acid (PLA) Nanocomposites: Effect of inorganic nanoparticles reinforcement on its performance and food packaging applications. *Molecules*, 2021, 26, 7: 1967. <https://doi.org/10.3390/molecules26071967>
18. Sanusi O.M., Benelfellah A., Bikiaris D.N., Aït Hocine N. Effect of rigid nanoparticles and preparation techniques on the performances of poly (lactic acid) nanocomposites: A review. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32, 2: 444—460. <https://doi.org/10.1002/pat.5104>
19. Ranakoti L., Gangil B., Mishra S.K., Singh T., Sharma S., Ilyas R.A., El-Khatib S. Critical review on polylactic acid: properties, structure, processing, biocomposites, and nanocomposites. *Materials*, 2022, 15, 12: 4312. <https://doi.org/10.3390/ma15124312>
20. Carbonell-Verdu A., Garcia-Garcia D., Dominici F., Torre L., Sanchez-Nacher L., Balart R. PLA films with improved flexibility properties by using maleinized cottonseed oil. *European Polymer Journal*, 2017, 91: 248—259. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.04.013>
21. Hassouna F., Raquez J. M., Addiego F., Dubois P., Toniazzi V., Ruch D. New approach on the development of plasticized polylactide (PLA): Grafting of poly (ethylene glycol) (PEG) via reactive extrusion. *European Polymer Journal*, 2011, 47, 11: 2134—2144. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.08.001>
22. Burgos N., Martino V. P., Jiménez A. Characterization and ageing study of poly (lactic acid) films plasticized with oligomeric lactic acid. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98, 2: 651—658. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.11.009>
23. Maiza M., Benaniba M.T., Quintard G., Massardier-Nageotte V. Biobased additive plasticizing Polylactic acid (PLA). *Polimeros*, 2015, 25, 6: 581—590. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1986>
24. Singh A.A., Sharma S., Srivastava M., Majumdar A. Modulating the properties of polylactic acid for packaging applications using biobased plasticizers and naturally obtained fillers. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 153: 1165—1175. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.246> Get rights and content.
25. Zhao X., Liu J., Li J., Liang X., Zhou W., Peng S. Strategies and techniques for improving heat resistance and mechanical performances of poly (lactic acid) (PLA) biodegradable materials. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 218: 115—134. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.07.091>
26. Hasanoglu Z., Sivri N., Alanalp M. B., Durmus A. Preparation of polylactic acid (PLA) films plasticized with a renewable and natural Liquidambar Orientalis oil, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 257, 1: 128631. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.128631>
27. Greco A., Ferrari F., Maffezzoli A. Mechanical properties of poly (lactic acid) plasticized by cardanol derivatives, *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 159: 199—204. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.11.028>
28. Maiza, M., Benaniba, M. & Massardier-Nageotte, V. Plasticizing effects of citrate esters on properties of poly (lactic acid). *Journal of Polymer Engineering*, 2016, 36(4): 371—380. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2015-0140>
29. Wang, Y.B., Ren, L., Gan, H.N. et al. Simultaneously improving toughness and strength for biodegradable Poly (lactic acid) modified by rice husk and acetyl tributyl citrate. *J. Polym. Res.*, 2024, 31, 285. <https://doi.org/10.1007/s10965-024-04127-9>
30. Dao Hai Yen, Hoang Thi Phuong, Nguyen Van Chien, Doan Ha Phuong, Ta Thuy Nguyen. Study on plasticizing PLA using natural plasticizers available in Vietnam as a matrix resin for biodegradable PLA/cellulose composites. *Vietnam Journal of Chemistry*. 2024, 62, S1: 61—67. <https://doi.org/10.1002/vjch.202300292>
31. Lim L.T., Auras R., Rubino M. Processing technologies for poly (lactic acid). *Progress in Polymer Science*, 2008, 33, 8: 820—852. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004>
32. Ljungberg N., Andersson T., Wesslen B. Film extrusion and film weldability of poly (lactic acid) plasticized with triacetin and tributyl citrate. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, 88, 14: 3239-3247. <https://doi.org/10.1002/app.12106>
33. Singhvi M.S., Zinjarde S.S., Gokhale D.V. Polylactic acid: synthesis and biomedical applications. *Journal of applied microbiology*, 2019, 127, 6: 1612—1626. <https://doi.org/10.1111/jam.14290>
34. Jiménez L., Mena M. J., Prendiz J., Salas L., Vega-Baudrit J. Polylactic acid (PLA) as a bioplastic and its possible applications in the food industry. *J Food Sci Nutr*, 2019, 5, 2: 2—6. <https://doi.org/10.24966/FSN-1076/100048>
35. Taib N.A.A.B., Rahman M.R., Huda D., Kuok K.K., Hamdan S., Bakri M.K.B., Julaihi M.R.M.B., Khan A. A review on polylactic acid (PLA) as a biodegradable polymer. *Polymer Bulletin*, 2023, 80: 1179—1213. <https://doi.org/10.1007/s00289-022-04160-y>
36. Ahmad A., Banat F., Alsafar H., Hasan, S.W. An overview of biodegradable poly (lactic acid) production from fermentative lactic acid for biomedical and bioplastic applications. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2022: 1—20. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02581-3>

37. Vatanpour V., Dehqan A., Paziresh S., Zinadini S., Zinatizadeh A. A., Koyuncu I. Polylactic acid in the fabrication of separation membranes: A review. *Separation and Purification Technology*, 2022, 296: 121433. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121433>
38. Gao C., Chen P., Ma Y., Sun L., Yan Y., Ding Y., Sun L. Multifunctional polylactic acid biocomposite film for active food packaging with UV resistance, antioxidant and antibacterial properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 253:126494. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126494>
39. Subramani R., Mustafa M.A., Ghadir G.K., Al-Tmimi H. M., Alani Z.K., Rusho M.A., Kumar A.P. Exploring the use of biodegradable polymer materials in sustainable 3D printing. *Applied Chemical Engineering*, 2024, 3870. <https://doi.org/10.59429/ace.v7i2.3870>
40. Zaba N. F., Jaafar M. A review on degradation mechanisms of polylactic acid: Hydrolytic, photodegradative, microbial, and enzymatic degradation. *Polymer Engineering & Science*, 2020, 60, 9: 2061—2075. <https://doi.org/10.1002/pen.25511>
41. Aryan V., Maga D., Majgaonkar P., Hanich R. Valorisation of polylactic acid (PLA) waste: A comparative lifecycle assessment of various solvent-based chemical recycling technologies. *Resources, conservation and recycling*, 2021, 172:105670. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105670>
42. Pérez-Fonseca A. A., González-López M. E., Robledo-Ortiz J. R. Reprocessing and recycling of poly(lactic acid): a review. *Journal of Polymers and the Environment*, 2023, 31, 10: 4143—4159. <https://doi.org/10.1007/s10924-023-02919>
43. Gadda T. M., Pirttimaa M. M., Koivistoinen O., Richard P., Penttilä M., Harlin A. The industrial potential of bio-based glycolic acid and polyglycolic acid. *Appita: Technology, Innovation, Manufacturing, Environment*, 2014, 67, 1. <https://doi.org/10.3316/INFORMIT.134763464745168>
44. Ayyoob M., Lee D.H., Kim J.H., Nam S.W., Kim Y.J. Synthesis of poly(glycolic acids) via solution polycondensation and investigation of their thermal degradation behaviors. *Fibers Polym.* 2017, 18, 3: 407—415. <https://doi.org/10.1007/s12221-017-6889-1>
45. Budak K., Sogut O., Aydemir Sezer U. A review on synthesis and biomedical applications of polyglycolic acid. 2020, 27: 208. <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02187-1>
46. Samantaray P.K., Little A., Haddleton D.M., McNally T., Tan B., Sun Z., Huang W., Yang J., Wan C. Poly (glycolic acid) (PGA): A versatile building block expanding high performance and sustainable bioplastic applications. *Green Chemistry*, 2020, 22, 13: 4055—4081. <https://doi.org/10.1039/D0GC01394C>
47. Zurita R., Puiggali J., Franco L., Rodríguez-Galán A. Copolymerization of glycolide and trimethylenecarbonate. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2006, 44, 2: 993—1013, <https://doi.org/10.1002/pola.21199>.
48. Olewnik E., Czerwiński W. Synthesis, structural study and hydrolytic degradation of copolymer based on glycolic acid and bis-2-hydroxyethyl terephthalate. *Polym. Degrad. Stab.* 2009, 94, 2: 221—226, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.10.026>
49. Little A., Ma S., Haddleton D. M., Tan B., Sun Z., Wan C. Synthesis and Characterization of High Glycolic Acid Content Poly (glycolic acid-co-butylene adipate-co-butylene terephthalate) and Poly (glycolic acid-co-butylene succinate) Copolymers with Improved Elasticity. *ACS omega*, 2023, 8, 41: 38658—38667. <https://doi.org/10.1021/acsoomega.3c05932>
50. Razak N. S., Mohamed R. Antimicrobial sustainable biopolymers for biomedical plastics applications — an overview. *Polimery*. 2021, 66, 11—12: 574—583. <https://doi.org/10.14314/polimery.2021.11.2/>
51. Pourtezari M., Dortaj H., Hashemibeni B., Yadegari M., Shahedi A. An overview of the application of poly (lactic-co-glycolic) acid (PLGA)-based scaffold for drug delivery in cartilage tissue engineering. *International Journal of Medical Laboratory*, 2021, 8, 2: 78—95. <https://doi.org/10.18502/ijml.v8i2.6270>
52. Shiva S., Asuwin Prabu R. G., Bajaj G., John A. E., Chandran S., Kumar V. V., Ramakrishna S. A review on the recent applications of synthetic biopolymers in 3D printing for biomedical applications. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2023, 34: 62. <https://doi.org/10.1007/s10856-023-06765-9>
53. Low Y. J., Andriyana A., Ang B. C., Zainal Abidin N. I. Bioresorbable and degradable behaviors of PGA: Current state and future prospects. *Polymer Engineering & Science*. 2020, 60, 11:2657—2675. <https://doi.org/10.1002/pen.25508>
54. Shekhar N., Mondal A. Synthesis, properties, environmental degradation, processing, and applications of Polylactic Acid (PLA): an overview. *Polym. Bull.* 2024, 81: 11421—11457. <https://doi.org/10.1007/s00289-024-05252-7>
55. Chen S., Meng X., Xin Z., Gong W., Li C., Wen W. Preparation of Nonlinear Structure Poly (glycolic acid) with High Toughness, Excellent Hydrolysis Stability, and Foaming Performance. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2024, 63, 20: 9058—9069. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c00610>
56. Greco A., Ferrari F. Thermal behavior of PLA plasticized by commercial and cardanol-derived plasticizers and the effect on the mechanical properties. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, 146(1): 131—141. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-10403-9>

Received 10.04.2025

Valentyna Boiko

ORCID: 0000-0002-5527-0468

Institute of Macromolecular Chemistry, the NAS of Ukraine

48 Kharkivske Highway, Kyiv 02155, Ukraine

e-mail: valboyko54@gmail.com

Sergii Riabov

ORCID: 0000-0003-2996-3794

Institute of Macromolecular Chemistry, the NAS of Ukraine

48 Kharkivske Highway, Kyiv 02155, Ukraine

e-mail: sergii.riabov@gmail.com

Larysa Kobrina

Institute of Macromolecular Chemistry, the NAS of Ukraine

48 Kharkivske Highway, Kyiv 02155, Ukraine

ORCID: 0000-0001-6801-0801

e-mail: kobrina.larisa@gmail.com

Ivan Kokhan

ORCID: 0000-0002-6597-5357

Institute of Macromolecular Chemistry, the NAS of Ukraine

48 Kharkivske Highway, Kyiv 02155, Ukraine

e-mail: ivan.v.kokhan@gmail.com

BIODEGRADABLE POLYMERS. P A R T 2. POLYLACTIC AND POLYGLYCOLIC ACIDS — SYNTHESIS, PROPERTIES, MODIFICATION, AND APPLICATIONS

Recently, the production of biodegradable polymer materials based on naturally renewable raw materials has become widespread in polymer technology. This reduces carbon emissions because biological raw materials absorb CO₂ from the air. It also reduces the accumulation of polymer waste in the environment because biodegradable polymers decompose faster than traditional fossil fuel-based plastics. This review analyzes literary sources from the past two decades regarding the production and use of biodegradable polymers, such as polylactic acid (PLA) and polyglycolic acid (PGA). These polymers are synthesized from the natural monomers lactic acid (LA) and glycolic acid (GA), which are obtained through the fermentation of starch or sugar. The paper describes the synthesis and characteristics of LA and GA monomers. Methods of LA polymerization are also considered. The paper shows that the physical, thermal, and mechanical properties of PLA depend on its molecular weight, molecular weight distribution, and the ratio of its optical isomers. The paper also presents the properties of PLA obtained from different isomers, as well as the physicochemical characteristics of PLA compared to synthetic polymers, such as polypropylene, polyethylene terephthalate, and polyamide. The paper also considers examples of copolymerization of the PLA monomer with GA, ε-caprolactone, dimethylsiloxane, and ethylene glycol using various catalysts. Additionally, the paper discusses methods of PLA modification, such as adding nanoparticles of zinc, copper, silver, titanium dioxide, silicon dioxide, and so on, or by plasticizing it with various chemical compounds. These methods improve the rheological, thermal, mechanical, antibacterial, and other properties of polymer materials based on PLA. The review also describes the synthesis of PGA and its properties. Specifically, it compares the gas and water vapor permeability of PGA with similar characteristics of polylactic acid (PLA) and other synthetic polymers, including polyethylene, polypropylene, polyethylene terephthalate, polyvinyl chloride, and polyamide. The review also describes the applications of PLA and PGA and the mechanisms by which these polymers decompose in nature. The review covers 56 scientific and technical publications in total. The analysis concludes that synthesizing biopolymers from natural monomers, such as lactic and glycolic acids, is economically and ecologically sound.

Keywords: *biodegradable polymers, biodegradable polymer materials, lactic acid, polylactic acid, glycolic acid, polyglycolic acid.*