

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Сборник научных трудов
X Международной конференция студентов и молодых ученых

РОССИЯ, ТОМСК, 23–26 апреля 2013 г.

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

X INTERNATIONAL CONFERENCE OF STUDENTS AND YOUNG SCIENTISTS

RUSSIA, TOMSK, April 23–26, 2013

Томск 2013

СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРОВ ГЛИКОЛЕВОЙ И МОЛОЧНОЙ КИСЛОТ

В. В. Ботвин¹, Е. Г. Шаповалова¹, Е. В. Зенкова², М. А. Поздняков¹

Научный руководитель: д.х.н. профессор А. Г. Филимошкин^{2,1}

¹Томский Государственный университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

²Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: botvnilo1991@gmail.com

SYNTHESIS OF OLIGOGLYCOLIC AND OLIGOLACTIC ACIDS

V. V. Botvin¹, E. G. Shapovalova¹, E. V. Zenkova², M.A. Pozdniakov¹

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A. G. Filimoshkin^{2,1}

¹Tomsk State University, Russia, Tomsk, pr. Lenin, 36, 634050

²Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, pr. Lenin, 30, 634050

E-mail: botvnilo1991@gmail.com

The synthesis of oligomers was carried out of glycolic and lactic acids in the rotary evaporator Heidolph Laborota 4003 Control in the presence of p-toluene sulfonic acid. The solubility of samples was researched in different solvents and the molecular weight of synthesized oligomers was determined by the method of acid-base titration. Oligomers have a degree of polymerization about 10. It was used for the synthesis of Glycolade and Lactide which were monomers for preparation of Polyglycolide, Polylactide and their Copolymer.

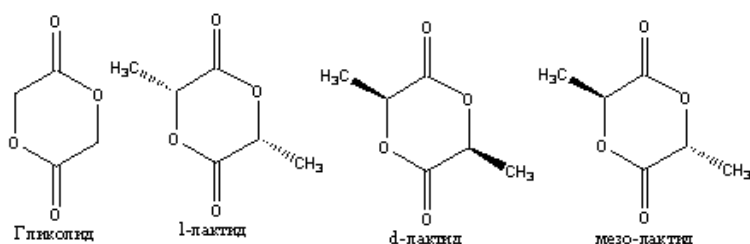
В настоящее время внимание исследователей в области биоматериалов сосредоточено на биоразлагаемых полимерах. Наибольший интерес представляют полимеры на основе гликолевой и молочной кислот, полигликолид (ПГЛ) и полилактид (ПЛА). Это связано с их способностью гидролитического разложения до углекислого газа и воды. Они биосовместимы с организмом человека, не токсичны, что позволяет широко использовать эти полимеры в медицине в качестве шовного материала, имплантатов различного назначения, а также в фармакологии как матрицы для пролонгирования лекарственных препаратов. Также возможно применение материалов на основе ПГЛ и ПЛА в пищевой промышленности для изготовления самоутилизируемых упаковок и пленок [1].

Синтез ПЛА и ПЛГ можно проводить двумя методами: 1) прямой поликонденсацией гликолевой и молочной кислот, 2) полимеризацией с раскрытием цикла циклических диэфиров гликолевой и молочной кислот, гликолида и лактида. Первый метод не позволяет получить полимеры с достаточно большой молекулярной массой, что связано со сложностями удаления воды из реакционной среды. Поэтому для получения полимеров с высокой молекулярной массой используют полимеризацию лактида и гликолида с раскрытием цикла. Поскольку атомы углерода в лактиде с метильными группами хиральны, то лактид может существовать в трех диастериомерных формах: *l*-лактид, *d*-лактид и *мезо*-лактид [2].

Гликолид и лактид получают деполимеризацией олигомеров гликолевой и молочной кислоты в присутствии катализатора. Поэтому синтез олигомеров и исследование их свойств представляют большой интерес.

Синтез олигомеров гликолевой и молочной кислот проводили в ротационном испарителе Heidolph Laborota 4003 Control в присутствии *p*-толуолсульфокислоты. Содержание катализатора 2 мол. %. Раствор молочной кислоты с добавленным катализатором продували предварительно в течение 15 минут азотом

для удаления кислорода из реакционной среды. Реакционную колбу помещали в ротационный испаритель. Синтез изначально вели при температуре 150 °С и атмосферном давлении в течение 20 минут. В ходе синтеза наблюдали отгон растворной воды молочной кислоты. По истечении 20 минут понижали давление до 100 мБар при неизменной температуре. Началось появление белого налета на реакционной колбе, что свидетельствовало об образовании олигомера гликолевой кислоты. Через 50 минут после начала синтеза температуру повышали до 180 °С. По истечении 1 часа 10 минут процесс прекращали. Реакционную массу полученного олигомера из колбы выливали в чашку Петри (маркировка – ЛАК1). Остатки олигомера извлекали путем их растворения в ацетонитриле. Их разделили на фракции: прозрачная часть (ЛАК 21) и непрозрачная часть (ЛАК22). Синтез олигомеров гликолевой кислоты протекает в аналогичных условиях.



Исследование растворимости олигомеров молочной кислоты проводили в следующих растворителях: ТГФ, ацетон, ацетонитрил, ДМСО, хлороформ, ДХЭ, уксусный ангидрид. Данные о

результатах проверки растворимости приведены в таблице 1.

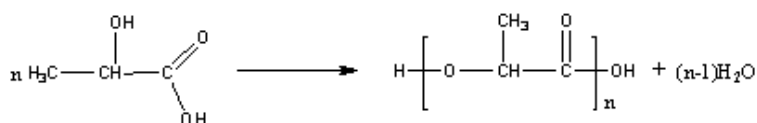
Таблица 1.

Растворимость олигомеров молочной кислоты в различных растворителях

Растворитель	Лак1			Лак 21			Лак 22		
	сразу	Через 1 час	Через 2 суток	сразу	Через 1 час	Через 2 суток	сразу	Через 1 час	Через 2 суток
ТГФ	-	+		-	+		-	+	
Ацетон	+			+			+		
Ацетонитрил	+			-	+		+		
ДМСО	-	-	+	-	+		Набух	Набух	+
Хлороформ	+			+			+		
ДХЭ	-	+		Набух	+		набух	+	
Уксусный ангидрид	-	+		-	+		-	+	

Олигомеры гликолевой кислоты растворяются в гексафторацетоне, гексафторизопропанол, фторотане [3]. В настоящее время ведется поиск более доступных растворителей.

Определение молекулярной массы олигомеров молочной кислоты проводили методом кислотно-основного титрования. Поскольку олигомер молочной кислоты не растворим в воде, то для растворения олигомера готовили раствор в соотношении 30 об. % ацетона к 70 об. % воды. Навеску олигомера массой 0,45 г растворяли в смеси 6 мл ацетона и 14 мл воды. Суспензию олигомера в водно-ацетоновом растворе титровали раствором 0,0752 М КОН. Концентрацию щелочи устанавливали по 0,1 М соляной кислоте, приготовленной из фиксаля. Получили три близких результата. Средняя концентрация олигомеров молочной кислоты составила 0,03 М.



Следовательно, молекулярная масса олигомеров молочной кислоты составила 750 г/моль, что

соответствует степени полимеризации около 10. Данная степень полимеризации позволяет использовать олигомеры молочной и гликолевой кислот для синтеза лактида и гликолида соответственно.

В настоящее время ведется поиск оптимальных условий синтеза олигомеров молочной и гликолевой кислот, а также подходящих катализаторов, дающих наибольший выход олигомеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Donald Garlotta. A literature review of Poly(Lactic acid)// Journal of Polymers and the Environment. – 2001. – V.9. – № 2. – P. 63–64.
2. Odile Dechy-Cabaret, Blanca Martin-Vaca, Didier Bourissou. Controlled Ring Opening polymerization of Lactide and Glycolade// Chem.Rev. – 2004. – V.104. – № 12. – P. 6147–6149.
3. Jamshid Mohammadi-Rovshandeh, Mohammad Nabi Sarbolouki. Synthesis and In Vitro Hydrolytic Degradation of Polyglycolade and Its L-Lactide Copolymer// Iranian Polymer Journal. – 2001. – V.10. – № 1. – P. 53–55.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ПРОЦЕСС КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА МЕТАНА НА NI-СОДЕРЖАЩЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ

П.И. Брезгин, М.В. Попов, В.В. Шинкарев, Г.Г. Кувшинов

Научный руководитель: к.т.н. Е.А. Соловьев

Новосибирский государственный технический университет, Россия, г. Новосибирск, пр. К.Маркса, 20, 630073

E-mail: popovmaxvik@gmail.com

EFFECT OF PRESSURE ON THE CATALYTIC PYROLYSIS OF METHANE ON NI-CONTAINING CATALYSTS

P.I. Brezgin, M.V. Popov, V.V. Shinkarev, G.G. Kuvshinov

Supervisor: PhD E.A. Soloviev

Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk, K.Marks str., 20, 630073

E-mail: popovmaxvik@gmail.com

This paper presents the results of experimental studies of the process of hydrogen and carbon material pyrolysis of methane on bimetallic Ni-containing catalysts of different composition at a temperature of 675 °C and pressures up to 5 atm. It is shown that with increasing pressure in the reactor and the copper content in the catalyst increases significantly during the stable operation of the catalyst and the specific yield of hydrogen and carbon per unit weight of the catalyst. Also increases the specific surface area and micro pore volume of carbon produce.

Получение водорода путем каталитического пиролиза углеводородов имеет свои достоинства и недостатки по сравнению с другими способами получения. К основным достоинствам относится отсутствие выбросов CO и CO₂ в атмосферу, достаточно низкая температура процесса 500–700 °С, а также наличие дополнительного, не менее ценного продукта, нановолокнистого углерода [1].

Как показали предварительные эксперименты, при проведении процесса каталитического разложения легких углеводородов под давлением значительно увеличиваются выходы водорода и