



УДК625.1
ББК39.211
П 429

Сборник тезисов участников форума «Наука будущего – наука молодых» –
Севастополь, 2015. – Том 2, 447 с.

В сборнике собраны тезисы докладов участников Международного научного форума «Наука будущего – наука молодых», организованного Министерством образования и науки Российской Федерации (29 сентября - 02 октября 2015 года, г. Севастополь).

Участники форума - ученые с мировым именем, ведущие молодые ученые, студенты-победители конкурса научно-исследовательских работ студентов (НИРС).

Доклады представлены на секциях:

1. Безопасная и эффективная энергетика
2. Новые материалы, производственные технологии и процессы
3. Науки о жизни, экология и медицина
4. Машиностроение, транспортные и космические системы
5. Информационные технологии и вычислительные системы
6. Агро-, био- и продовольственные технологии
7. Науки о Земле и рациональное природопользование
8. Химия и химические технологии
9. Математика и механика
10. Физика и астрономия
11. Гуманитарные и социальные науки

Включенные в сборник произведения представлены в авторской редакции.

ISBN 978-5-9907236-2-7 (т. 2)
ISBN 978-5-9907236-0-3

© ООО «Инконсалт К», 2015

«НАУКА БУДУЩЕГО – НАУКА МОЛОДЫХ»

СБОРНИК ТЕЗИСОВ УЧАСТНИКОВ ФОРУМА

Дирекция форума ООО «Инконсалт К»
Издательство - Инконсалт К
115035 г. Москва,
3-й Кадашевский пер., д.6

ДОКЛАДЧИК:

Бермешев Максим Владимирович
Член экспертной группы

НАЗВАНИЕ ДОКЛАДА:

Синтез высокопроницаемых стеклообразных полимеров

ОРГАНИЗАЦИЯ:

ФГБУН Ордена Трудового
Красного Знамени Институт
нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева РАН

АВТОР(Ы) ДОКЛАДА:

Бермешев Максим Владимирович

ТЕЗИСЫ:

В докладе будут представлены подходы к направленному синтезу высокопроницаемых стеклообразных полимеров, разработанные за последнее десятилетие научными группами в России и в других странах. Среди рассматриваемых классов полимеров (рис. 1) планируется обсудить поли(дифенилацетилены), полимеры с внутренней микропористостью, термически-перегруппированные полимеры и кремнийсодержащие политрициклононы, полученные впервые и изученные в России. Особое внимание будет уделено взаимосвязи между строением полимера и его свойствами, в частности коэффициентами газопроницаемости. Рассматриваемые классы полимеров на настоящий момент являются самыми высокопроницаемыми полимерами, обладают большой удельной поверхностью и характеризуются большой величиной доли свободного объема. Разработанные методы синтеза полимеров позволяют получать широкий набор структур, содержащие основные цепи и боковые заместители требуемой природы. Систематические исследования данных классов полимеров позволили выявить важные для направленного макромолекулярного дизайна корреляции между строением и газоразделительными свойствами соответствующих полимеров.

ДОКЛАДЧИК:

Ботвин Владимир Викторович
(Botvin Vladimir Victorovich)

НАЗВАНИЕ ДОКЛАДА:

Синтез и физико-химические свойства циклического диэфира молочной кислоты и полимера на его основе для создания биоразлагаемых имплантатов медицинского назначения

Synthesis and physico-chemical properties of cyclic diester of lactic acid and polymer based on it for creation of biodegradable implants in medicine

ОРГАНИЗАЦИЯ:

Национальный
исследовательский Томский
государственный университет,
химический факультет
(National research Tomsk State
University, chemical faculty)

АВТОР(Ы) ДОКЛАДА:

Ботвин Владимир Викторович
(Botvin Vladimir Victorovich)

Гордеева Ольга Сергеевна
(Gordeeva Olga Sergeevna)

ТЕЗИСЫ:**Аннотация**

Изучено влияние типа катализатора и его количества, молекулярной массы олигомеров молочной кислоты на выход и чистоту лактида. Получен полилактид с молекулярной массой более 100000 г/моль. Впервые показано существование таутомеров лактида в растворе.

Annotation

The influence of catalyst type and its amount, molecular weight of oligomer of lactic acid on the yield and purity of lactide are studied. Polylactide with molecular weight more than 100000 g/mol is produced. The first illustration of lactide tautomers existence in the solution are demonstrated.

Ключевые слова: органический синтез; циклические диэфиры оксикарбоновых кислот; лактид; полилактид; таутомерия; полимеризация с раскрытием цикла; поликонденсация.

Keywords: organic synthesis, cyclic diesters of oxycarboxylic acids; lactide; polylactide; tautomerism; ring-opening polymerization; polycondensation.

В настоящее время огромное внимание уделяется развитию производства полимеров на основе гидроксикарбоновых кислот, в частности – полимолочной кислоте (полилактиду – ПЛ). ПЛ используется для создания шовного материала, оболочек лекарств пролонгированного действия, производства разлагаемой одноразовой посуды и плёнки [1].

ПЛ получают как прямой поликонденсацией молочной кислоты, так и путем полимеризации её циклического диэфира – лактида [1]. Однако, синтез высокомолекулярного ПЛ поликонденсацией молочной кислоты затруднен вследствие обратимости данной реакции. В связи с этим огромный интерес представляют исследования, касающиеся синтеза лактида и получения ПЛ на его основе.

Целью настоящей работы является разработка способов получения лактида высокой степени чистоты, способов его полимеризации и исследование некоторых свойств биоразлагаемых полимеров на его основе. Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1) синтез олигомеров молочной кислоты и изучение влияния типа катализатора и его количества, молекулярной массы олигомеров молочной

кислоты на чистоту и выход лактида;

2) квантово-химическое моделирование и экспериментальное исследование таутомеризации лактида;

3) разработка синтеза полилактида с ММ более 100 000 г/моль для создания биоразлагаемых имплантатов на его основе.

В работе проводили синтез олигомеров молочной кислоты (ОМК) в ротационном испарителе путем поликонденсации 80%-ого водного раствора *l*-молочной кислоты, как в присутствии катализатора *p*-толуолсульфокислоты, так и без него, при температуре 130-180°C и давлении 500-100 мбар в течение 5 часов.

Для изучения влияния типа катализатора на выход и чистоту лактида его синтез проводили в условиях каталитической (на 4 выбранных катализаторах) и термической циклизации. Исходные ОМК обладали следующими свойствами: $\overline{M}_w = 630$ г/моль, $\overline{M}_n = 630$ г/моль, $\overline{X}_n = 9$ и $D = 1,7$. Для катализаторов циклизации анализировали площадь удельной поверхности и фазовый состав. Результаты пяти синтезов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты синтеза лактида-сырца

N	m(олигомера), г	Тип катализатора	m(кат.), г	m(сырца), г	Выход сырца, %	Содержание лактида в сырце, %
1	50	ZnO	0,5	45,26	90,5	77,6
2	50	Sb ₂ O ₃	0,5	47,92	95,8	73,9
3	50	Al ₂ O ₃	0,5	35,52	71,0	54,0
4	50	CaAl ₂ O ₄	0,5	36,15	72,3	59,9
5	50	–	–	34,89	69,8	52,1

Образцы полученного лактида-сырца очищали двукратной перекристаллизацией из этилацетата, содержание лактида в образце после второй перекристаллизации определяли методом ВЭЖХ. Выходы и содержание образцов лактида после двух перекристаллизаций представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты перекристаллизации образцов лактида-сырца

N	m(сыр-ца), г	Кат-р	m(Л) после V1, г	m(Л) после V2, г	Выход лактида после V1, %	Выход лактида после V2, %	Чистота лактида после V2 (ВЭЖХ), %
1	45,26	ZnO	26,55	19,11	53,10	38,23	99,2
2	47,92	Sb ₂ O ₃	28,00	19,36	56,00	38,72	97,6
3	35,52	Al ₂ O ₃	10,13	6,04	20,26	12,08	96,9
4	36,15	CaAl ₂ O ₄	10,24	5,17	20,47	10,34	97,7
5	34,89	–	5,64	2,65	11,27	5,29	96,7

Учитывая растворимость лактида в этилацетате, равную при 23°C 24 г/100 мл, в ходе перекристаллизации низкие выходы наблюдали для синтезов в присутствии оксида алюминия и алюмината кальция, а также в случае некаталитической циклизации. Потери могут быть обусловлены образованием в этих условиях за счет реакции рацемизации мезо-лактида, имеющего высокую растворимость в этилацетате.

Таким образом, по результатам экспериментов можно заключить, что оксид цинка является наиболее эффективным катализатором циклизации олигомеров молочной кислоты, позволяющий получить лактид с чистотой >99%. Величина площади удельной поверхности катализаторов не влияет на выход и чистоту лактида, которые в основном зависят от типа (природы) катализаторов.

Для изучения влияния ММ ОМК в ходе синтеза лактида использовали олигомеры с различным значением ММ, описанные ранее. Полученные образцы анализировали методами ВЭЖХ и ЯМР ¹H спектроскопии. Результаты экспериментов представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Экспериментальные данные по выходу и чистоте лактида в зависимости от ММ

ММ, г/моль	\overline{X}_n	Выход лактида-сырца, %	Выход лактида после очистки, %	Массовая доля лактида-сырца, %	Массовая доля лактида после очистки, %
600	8	68,2	21,1	83,6	99,2
1100	15	93,9	36,0	85,2	98,9
2200	30	88,4	26,5	77,5	97,9
3500	48	18,4	5,1	74,3	97,0

Наибольшие выход и чистота лактида отмечали при его синтезе из ОМК с ММ 1100 г/моль. При больших и меньших значениях ММ выходы и чистота уменьшались, что может быть связано со стерическими затруднениями и отсутствием комплементарности между молекулами ОМК и катализаторов. Для изучения влияния количества катализатора ZnO на выход и чистоту лактида синтез проводили из ОМК, свойства которого описаны ранее.

Таблица 5 – Выход и чистота лактида после перекристаллизации

N	$\omega(\text{ZnO}), \%$	m (сырца), г	m (лактида) после V1, г	Выход лактида после V1, %	m (лактида) после V2, г	Выход лактида после V2, %	Содержание лактида (ВЭЖХ), %
1	0,1	47,31	28,65	57,30	21,37	42,74	96,38
2	0,5	45,23	25,86	51,72	18,71	37,42	98,66
3	1	44,44	25,18	50,36	17,84	35,68	96,85
4	2	41,56	20,84	41,68	13,71	27,42	96,69
5	5	42,06	21,09	42,18	13,68	27,36	95,80

Рис. 1 - Расчетные спектры таутомерных форм молекулы лактида

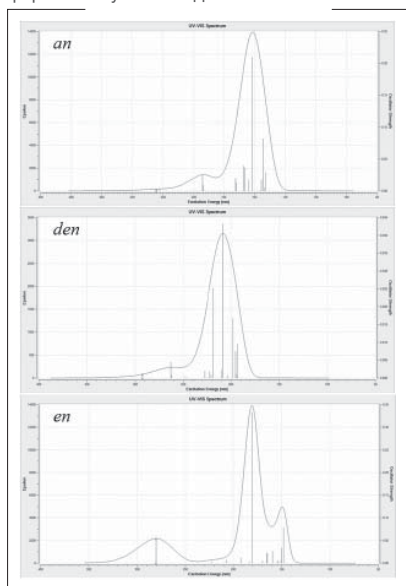


Рис. 2 - Обзорный спектр полос поглощения таутомерных форм лактида и природа их переходов

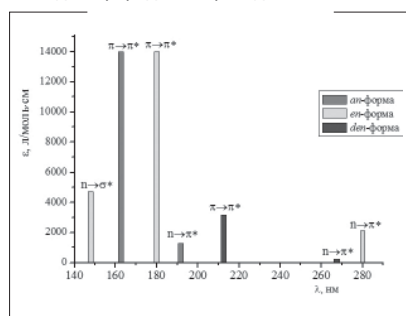
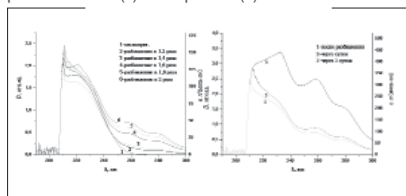


Рис. 3 - УФ-спектры раствора лактида в ТГФ (С~10-2 моль/л) при разбавлении (а) и старении (б)



Синтез вели в присутствии 0,1, 0,5, 1, 2 и 5 масс.% ZnO. Очистку проводили также двукратной перекристаллизацией из этилацетата. Результаты эксперимента представлены в таблице 5.

Наибольшие выход наблюдали при синтезе лактида в присутствии 0,1 масс.% оксида цинка, а максимальную чистоту – в образце лактида, полученного в присутствии 0,5 масс. % катализатора.

В процессе исследования лактида как мономера для полимеризации, мы предположили, что он может вступать в реакцию таутомеризации с образованием ещё 2 таутомерных форм: енольной (en) и диенольной (den). Определить это было крайне необходимо, поскольку различные формы могут влиять на механизм полимеризации с раскрытием цикла.

Доказательство проводили с помощью квантово-химических расчетов в программном пакете Gaussian 09 (теоретически рассчитывали УФ-спектры растворов лактида) и на основании экспериментальных данных УФ-спектроскопии растворов лактида в ТГФ. Причем, экспериментально полученные УФ-спектры раствора лактида в ТГФ сравнивали с расчётными. Расчётные спектры таутомерных форм лактида, а также обзорный спектр полос поглощения таутомерных форм представлены на рисунках 1 и 2, соответственно. УФ-спектры регистрировали растворов лактида с концентрацией ~10-2 моль/л и для растворов, разбавленных в 1,2, 1,4, 1,6, 1,8 и 2 раза. Для раствора лактида, разбавленного в 2 раза, регистрировали УФ-спектр с течением времени. УФ-спектры данных растворов представлены на рисунке 3. При добавлении ТГФ отмечали появление полос поглощения, соответствующих $n \rightarrow \pi^*$ - переходам en- и den-форм лактида в области 260-280 нм, оптическая плотность которых увеличивалась с течением времени. Такая закономерность может быть связана с тем, что при добавлении ТГФ в раствор лактида происходит смещение равновесия за счет образования водородных связей и стабилизации den-формы δ -ми электронным π -сопряжением в сторону енолизации ангидридной формы.

Полимеризацию лактида проводили в ротационном испарителе в присутствии октоата олова и лаурилового спирта в качестве катализатора и сокатализатора, соответственно, при температуре 170°C в течение 5 часов. ММ полученного полимера определяли методом вискозиметрии в хлороформе. Для определения величины ММ использовали уравнение Марка-Куна-Хаувинка для ПЛ:

$$[\eta] = 5,45 \cdot 10^{-4} M_v^{0,73}$$

Средневязкостная ММ синтезированного ПЛ составила 90000 г/моль (≥ 100000 г/моль в пересчете на среднемассовую ММ).

Выводы

Разработан способ получения лактида высокой чистоты и полилактида на его основе как полимерной составляющей биоразлагаемых имплантатов медицинского назначения.

При олигомеризации молочной кислоты без катализатора и в присутствии 1,3 и 5 масс % п-ТСК молекулярная масса ОМК увеличивается линейно.

Для получения лактида с чистотой 99% необходимо использовать в качестве катализатора циклизации ZnO (0,1-0,5 масс %) и ОМК с молекулярной массой 1100-2200 г/моль. При этом величина площади удельной поверхности катализатора не влияет на выход и чистоту лактида. В растворе в ТГФ молекулы лактида способны таутомеризоваться с образованием 3-х форм. При разбавлении раствора и его старении содержание енольных и диенольных форм растёт.

Найдены условия получения полилактида с ММ более 100 000 г/моль.

Исследование проведено при поддержке Лаборатории каталитических исследований НИ ТГУ, Лаборатории трансляционной клеточной и молекулярной биомедицины НИ ТГУ. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проекта Российского фонда фундаментальных исследований РФФИ # 15-08-05496_a.

Список использованной литературы

1. Jamshidian M. Poly-Lactic acid: production, applications, nanocomposites and release studies / M. Jamshidian, E. Tehrany, M. Imran et al. // Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. – 2010. – Vol.9. – P. 552-571.