Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Томский государственный архитектурно-строительный университет
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
Томский национальный исследовательский медицинский центр РАН

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Том 2. Химия

Сборник научных трудов
XV Международной конференции студентов, аспирантов
и молодых ученых

24–27 апреля 2018 г.

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

Volume 2. Chemistry

XV International Conference of students, graduate students
and young scientists

April 24–27, 2018

Томск 2018

СИНТЕЗ ГЛИКОЛИДА ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ОЛИГОМЕРОВ ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МНОГОАТОМНЫМИ СПИРТАМИ

А.Д. Латыпов, В.В. Ботвин

Научный руководитель: д.х.н., профессор кафедры ВМС и нефтехимии А.Г. Филимошкин

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: latypovad32@mail.ru

SYNTHESIS OF GLYCOLIDE BY DEPOLIMERIZATION OF GLYCOLIC ACID OLIGOMERS MODIFIED BY POLYHYDRIC ALCOHOLS

A.D. Latypov, V.V. Botvin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.G. Filimoshkin

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: latypovad32@mail.ru

Abstract. *Oligomers of glycolic acid esterified by ethylene glycol, propylene glycol, glycerin were obtained. These samples were depolymerized with various oxide catalysts such as MgO, ZnO, SnO_2 and Sb_2O_3. The resulting glycolide was analyzed by gas chromatography in different eluents - acetonitrile and hexafluoroisopropanol. It was shown that modification of glycolic acid oligomers by polyhydric alcohols reduces the content of hydroxyl containing impurities in raw glycolide.*

Введение. Полимеры на основе лактида и гликолида нашли широкое применение в медицине. Они обладают рядом ценных свойств: совместимость с тканями организма, деградируемость в организме с выделением нетоксичных веществ – молочной и гликолевой кислоты, которые в конечном итоге метаболизируют до CO_2 и H_2O. Время деградации можно регулировать при помощи различных факторов таких как: молекулярная масса, кристалличность, состав. Эти качества позволили создавать такие материалы как: рассасывающиеся хирургические нитки, штифты и другие вспомогательные материалы, использовать в фармацевтике.

Гликолид является одним из исходных мономеров для получения ценных биодеградируемых полимеров методом полимеризации с раскрытием цикла. Одно из требований, предъявляемое к гликолиду, является его чистота. Стадия очистки мономеров, в частности гликолида, является трудоемкой, дорогостоящей и не всегда экологичной, несмотря на то, что полимеры на основе гликолида и лактида используются для получения, в частности, экологической тары. Основной проблемой очистки гликолида является удаление из него примесей различных гидроксилсодержащих соединений, которые присутствуют в мономере преимущественно в виде гликолевой кислоты и ее олигомеров. Олигомеры гликолевой кислоты не растворяются в общедоступных органических растворителях, поэтому их анализ физико-химическими методами затруднен и, как правило, приводит к недостоверному определению содержания олигомеров в гликолиде, что существенно влияет на процесс контролируемой полимеризации [1]. Мы предположили, что использование многоатомных спиртов в качестве модификатора олигомеров позволит снизить содержание гидроксилсодержащих примесей в целевом гликолиде.

Целью работы является синтез гликолида методом деполимеризации модифицированных олигомеров гликолевой кислоты в присутствии катализаторов различной природы и исследование свойств полученных мономеров.

Материалы и методы исследования. В качестве исходных веществ для получения эфиров олигомеров гликолевой кислоты использовали: товарный водный раствор гликолевой кислоты 70% (Acros Organics, США). глицерин (х.ч.), пропиленгликоль (ч), этиленгликоль (ч.д.а). Эфиры олигомеров гликолевой кислоты получали по следующей методике: рассчитанное количество 70%-ного водного раствора гликолевой кислоты и соответствующего многоатомного спирта (в соотношении 17:1 по молям) помещали в выпарную колбу роторного испарителя для получения эфиров олигомеров гликолевой кислоты. Синтез проводили при температуре 130 - 180 °С и давлении 500 - 100 мбар в течение 5 часов. Для получения гликолида-сырца по окончании синтеза к полученному олигомеру добавляли 1 масс.% катализатора (MgO, ZnO, SnO_2, Sb_2O_3), повышали температуру до 240 - 270 °С и понижали давление до 10 - 13 мбар, собирали пары гликолида-сырца при охлаждении [2]. В качестве образца сравнения получали олигомер гликолевой кислоты без добавления многоатомного спирта по аналогичной методике. Гликолид-сырец очищали трехкратной перекристаллизацией из этилацетата. Конечный продукт сушили в вакуум-сушильном шкафу в течение 7 часов при температуре 50 °С и давлении 50 мбар. Полученные продукты анализировали методом газовой хроматографии (ГХ) в двух растворителях: ацетонитриле и гексафторизопропаноле.

Результаты. На рисунке 1 представлена хроматограмма гликолида, полученного из модифицированного олигомера гликолевой кислоты, снятые в гексафторизопропаноле. Его содержание 99,67%

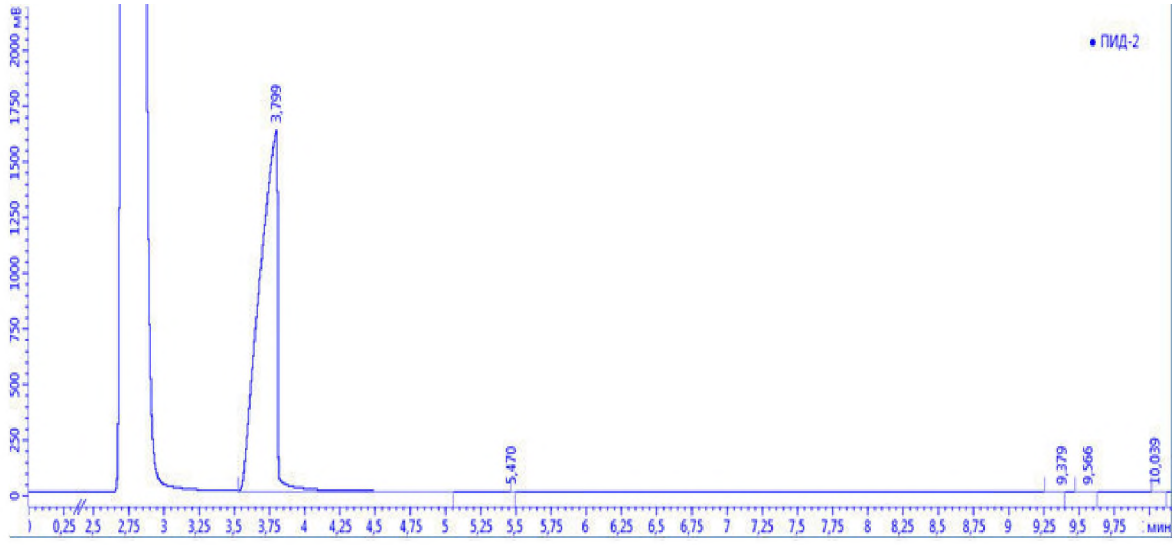


Рис. 1. Хроматогамма гликолида, полученного из модифицированного олигомера гликолевой кислоты

На основании данных ГХ определили содержание гликолевой кислот и гликолида в сырце, а также содержание очищенного гликолида после трехкратной перекристаллизации, которое оценивали в двух растворителях – ацетонитриле и гексафторизопропаноле (табл. 1).

Таблица 1

Условия получения гликолида и его характеристики

Катализатор	Модификатор	Выход гликолидасырца, %	Содержание гликолида в сырце,%	Содержание ГК в сырце,%	Чистота после 3х перекристаллизаций,%*	Выход в пересчете на олигомер,%
MgO	-	50,00	**89,58**	**1,14**	97,47	15,65
ZnO	-	78.60	**91,52**	3,55	94,34	18,51
SnO_2	-	73,34	79,99	2,01	99,55	23,52
Sb_2O_3	-	79,70	**93,64**	1,94	95,26	14,92
MgO	Этиленгликоль	68,90	72,91	6,48	96,48	26,08
ZnO	Этиленгликоль	71,20	56,47	17,30	96,18	25,83
SnO_2	Этиленгликоль	**86,00**	69,56	8,34	98,92	25,98
Sb_2O_3	Этиленгликоль	81,00	73,30	9,09	97,64	**37,80**
MgO	Пропиленгликоль	**84,53**	66,61	2,64	97,79	**28,57**
ZnO	Пропиленгликоль	**87,50**	76,57	2,14	96,22	**36,90**
SnO_2	Пропиленгликоль	77,46	80,24	**1,21**	**99,72**	23,63
Sb_2O_3	Пропиленгликоль	71,00	80,19	**1,21**	**99,97**	**28,47**
MgO	Глицерин	75,30	75,50	2,45	99,46	26,75
ZnO	Глицерин	**86,00**	58,28	5,47	**99,92**	24,71
SnO_2	Глицерин	83,00	61,87	5,52	**99,81**	14,80
Sb_2O_3	Глицерин	54,00	53,39	12,58	99,70	17,80

**По данным ГХ в гексафторизопропаноле*

По данным таблицы можно видеть, что гликолид, полученный из модифицированных олигомеров гликолевой кислоты имеет больший конечный выход и чистоту.

Заключение. Получен гликолид методом деполимеризации эфиров олигомеров гликолевой кислоты и различных многоатомных спиртов в присутствии серии катализаторов: MgO, ZnO, SnO_2, Sb_2O_3. Методом ГХ в ацетонитриле и гексафторизопропаноле провели оценку содержания основного и побочных продуктов. На основании данных ГХ можно отметить, что наибольший выход очищенного гликолида получен из олигомеров, модифицированных пропиленгликолем и глицерином, в присутствии ZnO в качестве катализатора.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы" (Соглашение № 14.575.21.0164, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57517X0164).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Седуш Н.Г. Кинетика полимеризации лактида и гликолида, свойства и биомедицинские применения полученных полимеров: дис. … канд. физ.-мат. наук. – Москва, 2015. – 151 с.
2. Юртанов С.Л. Влияние природы катализатора на процесс получения циклического диэфира молочной кислоты / С.Л. Юртанов, В.В. Ботвин // Перспективы развития фундаментальных наук: Сборник научных трудов XII Междунар. Конференции студентов и аспирантов и молодых ученых. – Томск, 2016. – Т.2. – С. 512 - 515.