

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Материалы Международной научной конференции

22 – 25 мая 2019 г.



Томск 2019

выделяющихся из поливинилхлоридных (ПВХ) линолеумов в процессе эксплуатации с целью контроля безопасности строительных материалов.

Хроматографические исследования выполняли на газовом хроматографе МАЭСТРО 7820 (Agilent Technologies) с пламенно-ионизационным детектором. В работе использовали металлические наполненные колонки длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм. Слой мезопористого силикагеля на поверхности Хроматона N-AW синтезировали методом Штобера-Финка-Бона [2] и далее модифицировали адсорбционно-закрепленными слоями хелатных комплексов бензоилацетонатов переходных металлов.

В качестве объектов исследования были выбраны образцы ПВХ линолеумов разных производителей.

Мелко измельченные образцы линолеумов нагревали в термостате при температуре 40 °С и проводили сорбционное концентрирование выделяющихся летучих соединений методом динамической газовой экстракции «замкнутой петли» на патроне с сорбентом Strata-X. Десорбцию с патрона осуществляли нонаном, полученные экстракты анализировали на газовом хроматографе, идентификацию осуществляли по временам удерживания, путем сравнения с эталонными соединениями.

Показано, что основными летучими компонентами, выделяющихся из ПВХ линолеумов, являются бензол, толуол, мезитилен, псевдокумол, гексен-1, этилацетат, кумол, циклогексанон, трихлорэтилен, хлористый метилен, о-ксилол, м-ксилол, п-скилол, бутанол-1 и метилэтилкетон.

Список литературы

1. МУ 2.1.2.1829-04. Санитарно-гигиеническая оценка полимерных и полимерсодержащих строительных материалов и конструкций, предназначенных для применения в строительстве жилых, общественных и промышленных зданий.
2. Stober W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // Journal of Colloid and Interface Science. 1968. Vol. 26. P. 62–69.
3. Фаустова Ж.В., Пахнутова Е.А., Матвеева Т.Н., Слижов Ю.Г. Адсорбционные свойства поверхностных слоев силикагеля, модифицированных ацетилацетонатами переходных металлов // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2018. № 2. P. 114–125.

УДК 547-326, 54.058

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОМЕРНОГО ЭТИЛГЛИОКСИЛАТА И ЕГО ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ АНИОННЫХ ИНИЦИАТОРОВ PREPARATION OF ETHYLGLYOXYLATE MONOMER AND ITS POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF ANIONAL INITIATORS

Павленко А.В., Латыпов А.Д., Жук И.В., Ботвин В.В.
Pavlenko A.V., Latypov A.D., Zhuk I.V., Botvin V.V.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
e-mail: asdj@mail.ru

This research is devoted to separation and purification of ethylglyoxylate (EtG) from oligomeric impurities and to its subsequent anionic polymerization. The structures of EtG, polyethylglyoxylate and the ratio of monomeric EtG/oligomeric impurities are studied by HMR ¹H spectroscopy.

Этилглиоксилат (ЭтГ) – является исходным мономером для получения биоразлагаемого и биосовместимого полимера, полиэтилглиоксилата (ПЭтГ), используемого в создании

лекарственных форм с контролируемым высвобождением действующего компонента для его адресной доставки внутри организма, а также для замены токсичного триполифосфата натрия, используемого в качестве комплексообразователя [1]. ЭтГ очень реакционноспособен за счёт наличия в его структуре карбонильной и карбоксильной групп. ЭтГ реагируют даже со следами влаги воздуха, образуя олигомерные соединения, которые препятствуют эффективной полимеризации (рис. 1) [2].

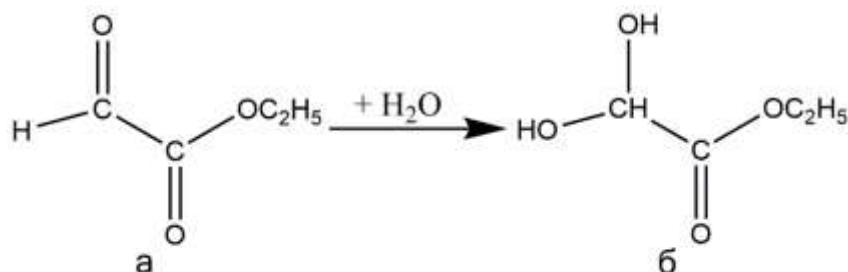
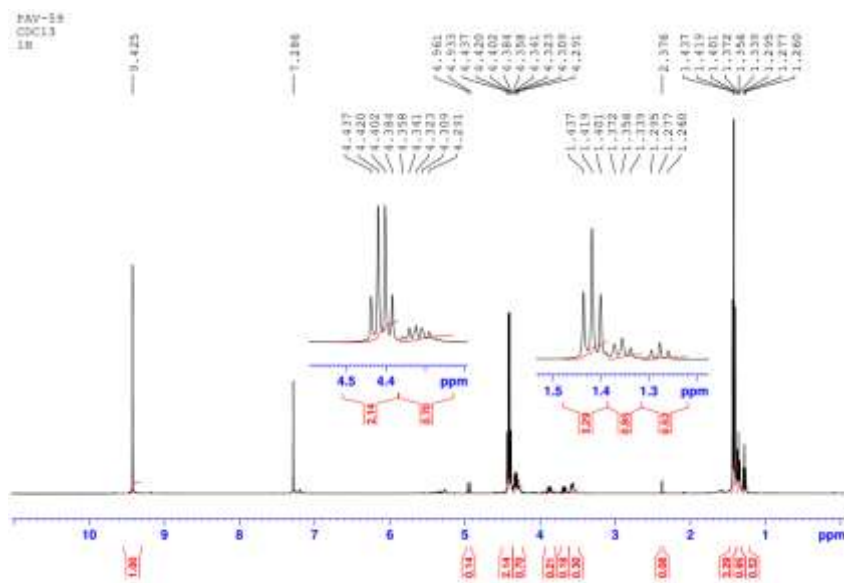


Рис. 1. Структурная формула ЭтГ (а) и его гидратированной формы (б)

Деолигомеризация олигомерного ЭтГ в его мономерную форму зависит от ряда условий: среды проведения синтеза, температуры и природы катализатора, которые необходимо подбирать для получения мономера полимеризационной чистоты. Результаты ЯМР ^1H -спектроскопии показали наличие незначительного количества олигомерных примесей даже в товарном растворе ЭтГ в толуоле.

Целью работы является получение мономерного ЭтГ путем деолигомеризации товарного ЭтГ в присутствии катализаторов различной природы и его очистка для проведения последующей полимеризации с анионными инициаторами.

Была проведена серия экспериментов по деолигомеризации товарного ЭтГ в присутствии различных катализаторов. На первой стадии из раствора ЭтГ удаляли толуол перегонкой при температуре $55\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 125 мбар, так как разделение веществ при нормальном давлении затруднено из-за близости температур кипения толуола и ЭтГ, равных $110,6\text{ }^\circ\text{C}$ и $130\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно. После этого проводили двухстадийную перегонку ЭтГ при постоянной температуре $130\text{ }^\circ\text{C}$, в инертной атмосфере азота с выбранным катализатором. Перегонка сопровождалась превращением олигомерных продуктов в мономерный ЭтГ. В качестве катализаторов использовали P_2O_5 , ZnO и смесь ZnO с цеолитом NaA в количестве от 1 до 5 масс.%. По окончании деолигомеризации полученный ЭтГ анализировали методом ЯМР ^1H -спектроскопии (растворитель – CDCl_3). В ЯМР ^1H мономерного ЭтГ содержатся сигналы протонов метильных, метиленовых и альдегидной групп в области 1,38 ppm, 4,37 ppm и 9,39 ppm, соответственно (рис. 2).

Рис. 2. ЯМР ^1H -спектр свежеперегнанного ЭтГ

Соотношение мономерной и олигомерной форм определяли по сигналам протонов метиленовых групп в области 4,3–4,5 ppm. Далее провели полимеризацию свежеперегнанного ЭтГ в растворе CH_2Cl_2 при температуре $-20\text{ }^\circ\text{C}$ с использованием Et_3N , являющегося анионным инициатором. В результате полимеризации синтезирован вязкий ПЭтГ жёлтого цвета. Полученный продукт высаживали в гексан, сушили в вакууме при $30\text{ }^\circ\text{C}$ и анализировали методами ГПХ и ЯМР ^1H -спектроскопии.

В результате экспериментов было установлено, что мономерный ЭтГ стабилен только в инертной атмосфере азота. При контакте с влагой воздуха он подвергается самоолигомеризации. При использовании P_2O_5 в роли катализатора количество мономерной формы составляло от 30 до 65 % из-за присутствия фосфорной кислоты в свежеперегнанном ЭтГ, образующейся при взаимодействии катализатора с водой. Деолигомеризация в присутствии ZnO позволила увеличить выход мономерного ЭтГ до 78 %, когда использование смеси ZnO и цеолитов увеличило выход мономера при деолигомеризации до 86,2 % (таблица 1). Методом анионной полимеризации синтезирован ПЭтГ в растворе. Полученный образец имеет низкое значение среднemasсовой молекулярной массы, что связано с его реакционной способностью. Для стабилизации ПЭтГ необходимо проводить защиту его концевых групп.

Таблица 1

Содержание мономерной формы ЭтГ в образцах в зависимости от природы катализатора

Катализатор	1 опыт	2 опыт	3 опыт	4 опыт	Ср. знач.
P_2O_5	31,54	47,67	56,28	64,53	50,01
ZnO	62,77	67,49	77,94	74,82	70,76
$\text{ZnO}+\text{NaA}$	81,57	81,64	85,64	86,21	83,77

Список литературы

1. Belloncle B. Study of the in vitro degradation of poly(ethyl glyoxylate) // Polymer Degradation and Stability. 2008. Vol. 93. P. 1151–1157.
2. Fan B. Polyglyoxylates: A Versatile Class of Triggerable Self-Immolative Polymers from Readily Accessible Monomers // JACS. 2014. Vol. 136. P. 10116–10123.