

**ВЫБОР УСЛОВИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛИГОМЕРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ**

А.А. Шкарин, А.В. Яркова, Ю.Е. Похарукова

Научный руководитель: к.х.н., доцент В.Т. Новиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [sanya.sh.nu@yandex.ru](mailto:sanya.sh.nu@yandex.ru)

**DEFINITION THE CONDITIONS FOR OBTAINING THE LACTIC ACID OLIGOMERS**

A.A Shkarin, A.V. Yarkova, Y.E. Poharukova

Scientific Supervisor: PhD., assistant professor V.T. Novikov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [sanya.sh.nu@yandex.ru](mailto:sanya.sh.nu@yandex.ru)

*The method of synthesis of lactic acid oligomers used for the synthesis of lactide was investigated and developed. The optimum conditions for the lactic acid (LA) oligomerization stage in the presence of catalyst were defined. It was found out that the yield of raw lactide depends on temperature of the LA oligomerization process.*

На сегодняшний день полимерные материалы широко используются для изготовления медицинских изделий. Такие изделия должны отвечать ряду критериев: биосовместимость с организмом, контролируемая биодеструкция, возможность стерилизации и другим. Для изготовления данных изделий используют особый класс полимеров – биорезорбируемые, поскольку они отличаются от остальных пластиков способностью расщепляться в организме человека без образования токсичных соединений, а конечными продуктами их распада являются углекислый газ и вода [1].

Одним из таких полимеров является полилактид (ПЛА), иногда называемый полимолочной кислотой. Из ПЛА получают рассасывающиеся (абсорбируемые) шовные материалы, эндопротезы в хирургии; в травматологии и ортопедии: различные шурупы, стержни и шины; в черепно-лицевой хирургии – изделия для реконструкция костей лица и черепа; в фармакологии как основа для обеспечения пролонгированного усвоения медикаментов [2].

Существуют различные методики получения полилактида:

1. поликонденсация молочной кислоты (МК);
2. полимеризация лактида с применением различных катализаторов;
3. азеотропная отгонка воды из растворов молочной кислоты длительностью 72 часа;
4. ферментация МК с получением биополимера в присутствии микроорганизмов [3].

В промышленности используют комбинацию поликонденсации МК и полимеризации лактида. Поликонденсацией молочной кислоты можно получать только низкомолекулярный полилактид, так как в процессе выделяется побочный продукт – вода, отвести которую из реакционной смеси сложно, и, поэтому растущая полимерная цепь разрушается. Получившийся низкомолекулярный полилактид деполимеризуют до димера молочной кислоты, лактида. Полученный лактид полимерезуют при высокой температуре, с добавлением катализатора, получая высокомолекулярный полилактид [4].

В процессе поликонденсации одной из стадий получения ПЛА является процесс олигомеризации, от которого полностью зависит выход и степень чистоты лактида-сырца. В ходе этого процесса в реакционной колбе образуется вязкая смесь с плохой массо- и теплопроводностью, что приводит к местным перегревам, к осмолению и, соответственно, малому выходу лактида-сырца. Поэтому было решено в работе использовать роторно-вакуумный испаритель, который улучшает массо- и теплообмен в реакционной среде. А так же требовалось подобрать оптимальные параметры для процесса олигомеризации МК (температура, вакуум) с целью увеличения выхода лактида.

В работе использовали 80 % водный раствор L-молочной кислоты фирмы PURAC. Концентрирование МК объемом 30 мл и получение олигомеров молочной кислоты проводилось на роторно-вакуумном испарителе Heidolph Hei-VAP. Процесс проводился при температуре 140...180<sup>0</sup>С, скорости вращения колбы на роторно-вакуумном испарителе 40...100 оборотов в минуту, разрежении 30...50 mbar, вакуум создается сразу [5]. Через 1,5 часа в полученный олигомер добавлялся катализатор окись цинка в количестве 1,5% от массы концентрированной МК. В течение этого процесса проводился контроль количества отгоняемой воды. Время процесса 4,0...5,0 ч.

Синтез лактида-сырца осуществляли на лабораторной установке для вакуумной перегонки, с использованием электромагнитной мешалки IKA C-MAG HS 7 при температуре 190...220<sup>0</sup>С и разрежении 8...16 мбар. Процесс деполимеризации олигомера МК в лактид длится 1...2,5 часа [6].

Контроль реакции и идентификация продуктов осуществлялся с помощью ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700), дифференциально-термического анализа (2ТГ/ДСК/ДТА), гель-проникающей хроматографии (AGILENT TECHN. 1200, калиброванный по полистиролу) и температуры плавления (Melting Point M-560) [7].

В таблице 1 приведены полученные экспериментальные данные и условия процесса стадий концентрирования и поликонденсации МК.

Таблица 1. Условия синтеза олигомера МК и выход лактида-сырца.

№ опыта	Число об/мин	Температура получения олигомера, <sup>0</sup> С	Выход лактида-сырца, %
1	40	150	65
2		160	63
3		180	60
4	60	140	44
5		150	65
6		160	50
7		180	58
8	80	150	58
9		160	50
10		180	48
11	100	150	58
12		160	51
13		180	31

Из приведенных результатов видно, что на процесс олигомеризации МК существенное влияние оказывает температура. Так же были выявлены оптимальные температурные режимы процесса олигомеризации в результате которых наблюдался высокий выход лактида-сырца. Это интервал температур 150...160 <sup>0</sup>С. Скорость вращения реакционной колбы оказывает меньшее влияние на процесс

олигомеризации МК и выход лактида, так как даже при 40 оборотов в минуту достигается приемлемые условия массо- и теплообмен в реакционной среде по сравнению с лабораторной установкой.

Свойства олигомера определялись по его температуре размягчения, молекулярной массе и количеству отогнанной воды. За время реакции молекулярная масса олигомера возрастает в интервале от 200 до 1200 г/моль, и при этом увеличивается температура размягчения олигомера от 40<sup>0</sup>С до 70<sup>0</sup>С.

**Выводы** Использование роторно-вакуумного испарителя сокращает время получения олигомера относительно лабораторной установки в 1.5...2 раза.

Установлено, что на выход олигомера МК существенное влияние оказывает температура процесса.

Найдены температурные режимы для синтеза олигомера МК, при которых наблюдался в следующей реакции наибольший выход лактида-сырца.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимеры в биологии и медицине / Под ред. М. Дженкинса. – М.: Научный мир, 2011. – 256 с.
2. Глотова В.Н., Новиков В.Т., Яркова А.В., Иженбина Т.Н., Гордеева О.С. Концентрирование растворов молочной кислоты для получения лактида // Фундаментальные исследования. – 2013. – Часть 3. – № 8. – С. 580 – 584.
3. Биополимеры / В. П. Кушнер. – М.: Наука, 1965. – 148 с.
4. Фомин В.А., Гузев В.В. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования // Пластические массы. – 2001. – №2. – С. 42.
5. Шкарин А.А., Яркова А.В., Иженбина Т.Н., Лукьянов А.Е., Новиков В.Т. Синтез олигомеров молочной кислоты // Материалы III Всероссийской конференции с международным участием. – Новочебоксарск, 2013. – С. 264.
6. Новиков В.Т., Фитерер Е.П., Глотова В.Н., Яркова А.В., Иженбина Т.Н., Гордеева О.С. Синтез лактида // Химия и химическая технология: достижения и перспективы: тезисы докл. Всерос. конф. – Кемерово, 2012. – С. 170–172.
7. В.Н. Глотова, А.Н. Мирошниченко, Храмцова А.Л., В.Т. Новиков Получение олигомеров молочной кислоты // Труды XI Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. – Черногловка, 2013. – Т.2. – С. 256.