

ПОЛУЧЕНИЕ ЦИКЛИЧЕСКОГО ДИМЕРА МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А.К. Посвященная, В.В. Цой, М.А. Анисимова
Научный руководитель – к.х.н., доцент Т.Н. Волгина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, soch94@mail.ru*

Лактид – дегидратированный циклический димер молочной кислоты (3,6-диметил-1,4-диоксан-2,5-дион), который, из-за наличия двух асимметричных атомов углерода в молекуле, существует в различных формах: R,R-лактид (или D-лактид, S,S-лактид (или L-лактид), R,S-лактид (или мезо-лактид), Рас-лактид (или D- и L-лактид – рацемическая смесь L- и D-лактидов) [1].

Лактиды являются исходными мономерами в синтезе биоразлагаемых полимеров (в частности полилактида), из которых изготавливают изделия с коротким сроком службы – пищевая упаковка, одноразовая посуда, пакеты, хирургические нити и штифты [2].

Получение лактида возможно по двум на-

правлениям (рис. 1).

В первом случае – деполимеризацией олигомера молочной кислоты, который получают путем каталитической конденсации молочной кислоты (МК) при высокой температуре и низком давлении. Во втором – деполимеризацией высокомолекулярного полилактида [3].

Современные исследования в данной области направлены на разработку процессов, которые позволяют получать лактид (Л) и его смеси (СЛ) не только из чистого сырья, но и изделий из полилактида, которые утратили товарный вид, имеют истекший срок годности, вышли из строя и стали не пригодны для дальнейшего использования.

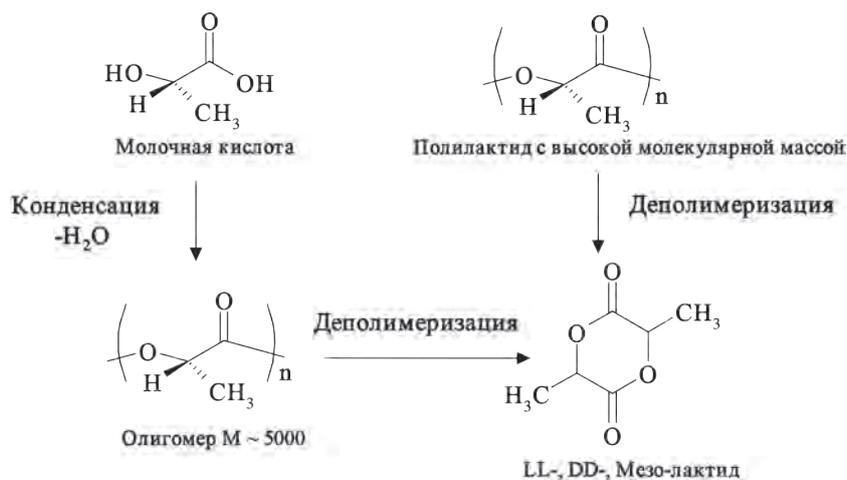


Рис. 1. Схема получения лактида

Таблица 1. Условия деполимеризации полилактида (литературные данные)

T, °C	P, бар	Катализатор	Растворитель	τ, ч	Продукт
55	–	K ₂ CO ₃	Метанол	0,2	МК
320	–	–	–	–	СЛ
250	0,02	Октоат Sn	–	–	Л
200	0,1	Этилгексаноат Ti	–	–	СЛ
180	<атм.	Октоат Sn	Трифторэтанол, вода	20	Л
200	0,99	Лактат Zn, цинковая пыль	–	3	Л
120	–	TBD (0,1%)	Этиллактат	24	Л
250	–0,9	Лактат Zn, цинковая пыль	–	3	Л
200	атм.	Ди- и триалкилфенолы	Инертный газообразный растворитель	–	Л
300	0,027	Триоксид Sb	–	–	Л

Анализ литературных данных показал, что самыми популярными методами деструкции отходов из полилактида с целью получения мономера является гидролиз и его разновидности и термическая деполимеризация (табл. 1).

Список литературы

1. *Rafael Auras, Loong-Tak Lim, Susan E.M. Selke, Hideto Tsuji. Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications, 2010.– P.499.*
2. *Bio-based Building Blocks and Polymers in the World. Nova-Institut GmbH., 2015.– Vol.12.– P.1–24.*
3. *Erwin T.H. Vinka, Karl R. Rabagob, David A. Glassnerb, Patrick R. Gruber. // Polymer Degradation and Stability, 2003.– Vol.80.– P.403–419.*

ОКИСЛЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Т.А. Прокопьева

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.И. Бондалетова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tanya7091993@mail.ru

Нефтеполимерные смолы (НПС) – низкомолекулярные термопластичные полимеры, получаемые полимеризацией жидких продуктов пиролиза нефтепродуктов и используемые, в основном, как вещества, повышающие клейкость, водостойкость, химстойкость в клеях, красках, чернилах и других материалах. Наряду с достоинствами нефтеполимерные смолы, не содержащие в своем составе функциональных групп, кроме ненасыщенных связей, имеют и недостатки, главные из которых – низкая адгезия и высокая окисляемость, и, следовательно, отсутствие требуемого комплекса свойств, что существенно сужает область их практического использования [1].

Для обеспечения высоких прочностных характеристик нефтеполимерные смолы модифицируют, путем введения функциональных групп, способных улучшать свойства НПС и увеличивать скорость формирования покрытий. Модификация нефтеполимерных смол может осуществляться взаимодействием с карбоновыми кислотами и их ангидридами, а также путем окисления смолы кислородом воздуха, перекисью водорода и озонированием.

В качестве объекта исследования выбрана нефтеполимерная смола на основе фракции C_5 , полученная полимеризацией непредельных соединений фракции под действием каталитической системы $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_2Cl$.

Последнее направление считается более перспективным, так как позволяет получать мономер без введения дополнительных реагентов и сократить число стадий его очистки и выделения.

Целью работы является исследование модификации НПС на основе фракции C_5 пероксидом водорода H_2O_2 в условиях межфазного катализа. В качестве катализатора использовали молибдат аммония $(NH_4)_2(MoO_4)$.

Модификацию (окисление) проводили пероксидом водорода (7% от массы смолы) в условиях межфазного катализа: 0,05% $(NH_4)_2MoO_4$ от массы реакционной смеси и 1% $(C_4H_9)_4NJ$ от массы органической части. Пероксид водорода вносили при температуре 40 °С с помощью капельной воронки. Далее синтез вели при температуре 80 °С в течение 90 минут. Выделение модифицированной смолы, после отмывки неорганической части водой, проводили удалением непрореагировавших углеводов при пониженном давлении.

Химические показатели модифицированной смолы представлены в таблице 1.

По данным таблицы мы видим, что значения кислотного и эпоксидного чисел увеличиваются, а бромного уменьшаются. Снижение бромного числа говорит о том, что окисление идет по двойным связям. Значение кислотного

Таблица 1. Химические показатели

Показатель	НПС _{C5}	ОНПС _{C5}
Кислотное число, мг/г	4,3	6,4
Бромное число, г/100г	35,3	34,8
Эпоксидное число, %	0,1	0,5