

«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

СИНТЕЗ ЛАКТИДА В ИНЕРТНОЙ СРЕДЕА.А. Шкарин, А.Л. Зиновьев, А.В. Яркова

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**THE LACTID SYNTHESIS IN THE INERT ATMOSPHERE**A.A Shkarin, A.L. Zinoviev, A.V. Yarkova

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

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

E-mail: sanya.sh.nu@yandex.ru

***Annotation.** Atmosphere (argon, nitrogen, air) and gaseous injection method influence on the yield of lactide, which was obtained from a lactic acid oligomer in the presence of a catalyst, were investigated. It was established that in the presence of an inert atmosphere lactide yield increases. Bubbling gas through the melt of the oligomer makes it possible to achieve even greater purity and yield of raw lactide.*

В последние десятилетия активно ведутся работы по созданию производства так называемых биоразлагаемых полимеров, которые нашли широкое применение в двух основных сферах жизнедеятельности человека – это охрана окружающей среды (производство упаковочных материалов, тары, одноразовой посуды и других изделий) и медицина (изделия медицинского назначения: эндопротезы и шовные нити в хирургии, искусственные ткани и органы в трансплантологии, материалы для стоматологии, матриксы для тканевой инженерии и пролонгированные лекарственные формы в фармацевтике) [1-3]. Самым распространенным биорезорбируемым (биоразлагаемым) полимером является полилактид, который в промышленности получают из лактида с раскрытием цикла под действием различных катализаторов [4, 5]. Лактид – циклический эфир молочной кислоты (МК) и от его качества во многом зависят физико-химические параметры получаемого полимера [6]. Лактид для производства полимеров и сополимеров можно получить следующими способами: из молочной кислоты через олигомер; из эфиров молочной кислоты; газофазным каталитическим процессом дегидратации растворов МК [1].

Синтез лактида из водного раствора молочной кислоты в присутствии катализаторов (металлы (олово, цинк), оксиды цинка, сурьмы, алюминия, олова, соли и комплексы металлов, и многие другие [4]) обычно включает следующие стадии: концентрирование раствора и поликонденсация МК; синтез лактида-сырца; очистка лактида; регенерация отходов. Процесс получения лактида многостадийный и энергозатратный, что предопределяет низкий выход продукта, большие потери при очистке лактида, образование большого количества отходов, кроме того наблюдается протекание процесса рацемации изомеров молочной кислоты и лактида. Для увеличения выхода лактида реакцию его получения обычно

«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

проводят в атмосфере инертного газа [7-10]. Поэтому представляло интерес оценить влияние инертной атмосферы и способа введения газа на выход и чистоту лактида.

В работе использовалась 80%-ая L-молочная кислота (МК) производства PURAC (Испания). Концентрирование и получение олигомера молочной кислоты (30 мл) проводилось на роторно-вакуумном испарителе Heidolph Nei-VAP при температуре 150 °С, скорости вращения колбы 60 об/мин и разрежении 30...50 мбар. Через 1,5 часа в реакционную массу добавлялся катализатор (ZnO) в количестве 1,5% от массы олигомера. Общее время процесса составило 240 минут. Синтез лактида-сырца осуществляли на лабораторной установке для вакуумной перегонки при разрежении 5...10 мбар. Процесс проводился с использованием электромагнитной мешалки ИКАС-MAGHS 7. Отбирались фракции, кипящие при температуре паров 120...180 °С. Процесс деполимеризации длится 1...2,5 часа. Полученный лактид-сырец был очищен методом перекристаллизации из этилацетата [6]. Азот получали с помощью генератора азота ГА-200, который обеспечивает объемную долю азота не менее 99,6 % об, а примеси содержат кислород (до 0,4%), аргон, неон, гелий. Использовали аргон из баллонов (ТУ 6-21-12-94).

Для решения поставленной задачи синтез олигомера молочной кислоты и лактида-сырца проводили без инертной среды (воздух) и в инертной среде азота и аргона. Хотя кроме этих газов рекомендовано использовать также оксиды углерода, ацетон, толуол и парафины [7, 9]. В таблице 1 приведены экспериментальные данные синтеза лактида-сырца из олигомера молочной кислоты в присутствии азота, аргона где, w–выход лактида-сырца, %; $T_{пл.}$ – температура плавления лактида-сырца, °С; w_1 –выход лактида после 1-ой перекристаллизации, %; $T_{пл.1}$ температура плавления лактида после 1-ой перекристаллизации, °С;

Таблица 1

Данные синтеза лактида-сырца (атмосфера, азот, аргон)

Газовая среда	Лактид-сырец		Лактид-сырец после перекристаллизации	
	w, %	$T_{пл.}$, °С	w_1 , %	$T_{пл.1}$, °С
атмосфера	62...65	88	28	90
аргон	67...70	91	35	93
азот	72...74	86	41	89-91

Из результатов таблиц 1 видно, что использование в качестве инертной атмосферы азота и аргона приводит к увеличению выхода и чистоты лактида-сырца. Чистоту лактида сырца оценивали по температуре плавления. При использовании олигомера молочной кислоты в качестве сырья для получения лактида реакционная масса представляет собой вязкий расплав, что существенно осложняет условия массо- теплообмена в реакторе, приводит к нежелательным побочным реакциям и снижает выход лактида. Для решения этой проблемы ранее было предложено барботировать инертный газ или пары парафинов через расплав олигомера МК в присутствии соединений олова как при нормальном давлении, так и при пониженном [7-10]. В качестве такого газообразного вещества обычно используют азот из-за его инертности и легкой доступности. Для оценки эффективности барботажа инертного газа был получен олигомер МК без инертной среды, который далее был разделен на три равные части, использованные для синтеза лактида-сырца (без инертной среды, в инертной среде азота и при

«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

барботаже азотом реакционной массы) при пониженном давлении с оценкой доли фракций, получаемых при синтезе и отгонке лактида-сырца по ранее описанной методике [6] (Табл. 2).

Таблица 2

Синтез лактида-сырца (без инертной среды, инертная среда азот (подушка) и при барботаже азота)

параметр	без инертной среды			инертная среда– азот			барботажа азотом		
	До 120	120-150	150-170	До 120	120-150	150-170	До 120	120-150	150-170
Температура паров фракции, t °С									
Вес фракции, г	8,0	11,8	4,4	12,9	11,6	-	11,4	15,2	2,6
Выходы фракций, %	33	49	18	53	47		39	52	9
Тпл. °С	олигомер	87...92	85...100	79...85	87...88	-	79...81	90...93	81...90

Из приведенных результатов видно, что без защитной атмосферы наблюдается существенное образование олигомеров МК и других побочных продуктов. Использование азота в качестве инертной подушки приводит к увеличению чистоты лактида-сырца, а барботирование азота через реакционную массу ощутимо увеличивает выход и чистоту получаемого продукта.

Выводы: показано, что использование инертной среды (азот, аргон) увеличивает выход и чистоту лактида-сырца. Барботажа инертного газа через расплав олигомера молочной кислоты приводит к существенному увеличению выхода лактида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фомин В.А., Гузев В.В. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования // Пластические массы. – 2001. – №2. – 42 с.
2. Bastioli C. Handbook of Biodegradable Polymers. Rapra Technology Limited. – 2005. – 549 p.
3. Полимеры в биологии и медицине. Под ред. М. Дженкинса / Пер. О. И. Киселёва. – М.: Научный мир, 2011. – 256 с.
4. Auras R. et. al. Poly(lactic acid) Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications. 2010. John Wiley & Sons. – 499 p.
5. Garlotta D. A. Literature Review of Poly (Lactic Acid) // Journal of Polymers and the Environment. – 2001. – V. 9. – No. 2. – P. 63–84.
6. А.В. Яркова, В.Т. Новиков, А.А. Шкарин, Ю.Е. Похарукова. Синтез лактида для производства биоразлагаемых полимеров// Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. Иваново. – 2014. – Т. 57. – вып. 11. – С. 66–68.
7. Пат. 5023349 A US Continuous process for rapid conversion of oligomers to cyclic esters / Kamlesh K. Bhatia_ Заявлено 8.05.1990; Оpubл. 11.06.1991.
8. Пат. 5091544 A US Process for rapid conversion of oligomers to cyclic esters / Kamlesh K. Bhatia. Заявлено 21.09.1990; Оpubл. 25.02.1992.
9. Пат. 2301230 РФ Способ получения лактида / В.Ф. Швец, Р. А. Козловский, С. В. Счастливая, Е. С. Варламова, М. Г. Макаров, Д. В. Староверов, Ю.П. Сучков. Заявлено 10.09.2006; Оpubл. 20.06.2007.
10. Пат. 0531458 B1 EP Process for the rapid production of cyclic esters / Kamlesh Kumar Bhatia. Заявлено 30.04.1991; Оpubл. 13.08.1997.