

СИНТЕЗ ГЛИКОЛИДА И УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ

А.Е. Лукьянов, А.О. Быков

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, a.e.lukianov@gmail.com

В настоящее время большое практическое значение имеют биodeградируемые материалы с заданными физико-химическими и механическими свойствами. Многие биodeградируемые материалы в основном получают из оксикарбоновых кислот, крахмала, полисахаридов и т.п. Поэтому много внимания уделяется исследованиям синтеза сырья и полимеров для производства биоразлагаемых полимеров [1].

Гликолид – циклический сложный эфир гликолевой кислоты относящейся к группе оксикарбоновых кислот. Впервые был синтезирован из монохлоруксусной кислоты, а затем его стали получать и из гликолевой кислоты [2, 3]. Используется как основное сырье для синтеза полигликолида и его сополимеров, требуемых для производства различных медицинских изделий.

В данной работе гликолид синтезировали из 70% водного раствора гликолевой кислоты (ГК) через олигомер ГК, который получали на роторно-плёночном испарителе при температуре 120 °С, с разными катализаторами: оксидом сурьмы (III) и хлоридом олова (IV) в количестве 1,5% от массы концентрированной ГК. Стадию деполимеризации олигомера ГК проводили под вакуумом, на выходе получали гликолид-сырец [4]. Выход гликолида при использовании оксида сурьмы (III) составил 35%, а с хлоридом олова (IV) – 70%. Масса образовавшегося пека после деполимеризации олигомера составила 44% при использовании оксида сурьмы (III) и 7% – хлорида олова (IV). Так как гликолид-сырец содержит примеси гликолевой кислоты, остатки олигомеров и воды, температура его плавления составила 55–60 °С. Полученный гликолид-сырец подвергался очистке от примесей методом перекристаллизации. Это наиболее подходящий лабораторный метод очистки гликолида [5]. Гликолид перекристаллизовывался из этилацетата и ацетона в соотношении 1/1 – гр/мл, полученный осадок гликолида отфильтровывался и промы-

вался растворителем, после чего его сушили в лиофильной сушилке. Выход гликолида после первой очистки с применением этилацетата составил 62%, а с ацетоном 60%. Температуру плавления гликолида определяли в капилляре с использованием прибора Melting Point M-560 и получили значение – 80–81 °С. Так как температура продукта не соответствовала литературным данным, то гликолид был повторно очищен перекристаллизацией. Выход гликолида уменьшился на 15% при использовании этилацетата и на 30% при использовании ацетона. Структуру вещества подтвердили с помощью ИК-спектроскопии. Кроме того ИК-спектры не показывают наличие примесей ГК и олигомера ГК в гликолиде.

После перекристаллизации образовавшийся маточный раствор, содержащий гликолид и примеси олигомера, подвергался регенерации методом дистилляции. При регенерации удалось получить 50–55% растворителя. Чистоту растворителя до и после регенерации проверяли методом рефрактометрии. Очищенный растворитель повторно использовали для первой перекристаллизации гликолида-сырца.

Смолистые остатки в колбе от перегонки растворителей собирали и деполимеризовывали до гликолида-сырца с выходом 35–40%, а для очистки продукта использовали регенерированные растворители.

При выборе растворителей для очистки гликолида пользовались рекомендациями Американского химического общества (ACS) по использованию и утилизации растворителей [6].

Полученные данные свидетельствуют, что при использовании хлорида олова (IV) выход гликолида почти в два раза выше, чем при катализе оксидом сурьмы (III).

Увеличение выхода продукта способствует также экономии гликолевой кислоты и снижению стоимости гликолида.

Список литературы

1. Shtilman M.I. Biodegradation of Polymers // *Journal of Siberian Federal University. Biology*, 2015. – Т.2. – №8. – С.113–130.
2. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie 4.Aufl.Bd. 19, 153 (1934).
3. Sporzynski A., Kocay W., Briscoe H.V.A. A

- new method of preparing glycollide // Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas., 1949. – T.68. – №7. – С.613–618.*
4. Thayer C.A., Bellis H.E. *Process for the synthesis of lactide or glycolide from lactic acid or glycolide acid oligomers :nam. 5374743 США, 1994.*
 5. Uitslag T., Van Krieken J., Krul R. *Method for purifying glycolide :заяв. nam. 11/413,044 США, 2006.*
 6. American Chemical Society. *Green Solvents. [caim]. URL: http://molsync.com/demo/greensolvents.php (дата обращения: 20.03.2016).*

ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА, СОДЕРЖАЩЕГО ОКСИДНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ, ИЗ РАСПЛАВА ТЕРМОПЛАСТОВ

И.А. Лысак, Г.В. Лысак, В.В. Жек, Е.Е. Емельяненко
Научный руководитель – д.х.н., профессор Т.Д. Малиновская

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

В настоящее время материалы содержащие оксидные наночастицы широко используются в различных областях промышленности благодаря низким значениям фиксированного заряда в диэлектрике и плотности поверхностных электронных состояний на границе раздела полупроводник – диэлектрик, большим временам релаксации избыточной концентрации неосновных носителей заряда. Особенно перспективно применение таких частиц, нанесенных на поверхность волокнистого материала для создания каталитических систем [1, 2]. Таким образом целью настоящей работы являлось разработка одностадийного способа получения полимерного волокнистого материала, содержащего оксидные наночастицы на поверхности, методом распыления.

В качестве сырья использовались: товарный полипропилен марки 21080-16, выпущенный согласно ТУ 2211-016-05796653-95, изм. 3; наночастицы – оловосурьмяные, индий- и висмутоловянные оксидные материалы (АТО, ИТО и ВТО, соответственно), изготовленные методом твердофазного синтеза в интервале температур 300–1473 К, со средним размером частиц от 25 до 80 нм.

Гранулы полипропилена (марки 21080) нагревались до температуры 265 °С, соответствующей гомогенизации расплава. Затем расплав подавался в патрубок волокнообразующего устройства [3]. Одновременно поток воздуха, содержащий наночастицы АТО, при температуре газа и частиц около 20 °С через кольцевое конвергентное сопло подавался под давлением. в зону распыления, при этом в парубке созда-

валось разрежение и возникал эжектируемый поток воздуха, содержащий наночастицы ИТО, при температуре газа и частиц около 20 °С. Далее происходило распыление расплава и образование волокнистого материала в присутствии оксидных наночастиц, которые осаждались на поверхности расплава. Затем волокнистый материал затвердевал в потоках окружающего воздуха и частицы прочно закреплялись на его поверхности.

Полученный таким способом волокнистый материал имеет на своей поверхности наночастицы АТО и ИТО размером 25–80 нм, которые покрывают 10–25% площади поверхности волокон. Это подтверждено снимками, полученными с использованием просвечивающей электронной микроскопии с помощью электронного микроскопа JEM-100СХII (рис. 1). Прочное закрепление наночастиц АТО и ИТО на волокнистом материале подтверждено результатами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре IСАР 6300 Duo Thermo. Данным методом показано, что содержание входящего в состав наночастиц олова на полипропиленовом волокне не изменя-



Рис. 1. Фрагмент полипропиленового волокна с закрепленными на его поверхности оксидными наночастицами