

пии от энтропии). Значение трансмиссионного коэффициента для данной реакционной серии составляет $2,60 \cdot 10^{-20} \ll 1$, что позволяет отнести ацилирование лигнина системой «ε-аминокапроновая кислота – ТХ – ТФУК» к «медленным» реакциям.

Значение «истинных» термодинамических параметров (положительное значение энтропии активации, а также большое отрицательное значение свободной энергии Гиббса) свидетельствуют о достаточно благоприятном превращении активированного комплекса в продукты реакции.

Для определения сорбционных свойств использовались стандартные растворы, содержащие ионы следующих металлов: Th^{4+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} .

Полученные данные показали, что ацилирование лигнина ε-аминокапроновой кислотой приводит к улучшению сорбционных свойств синтезированного продукта по сравнению с исходным сульфатным лигнином. Об этом свидетельствуют, в частности, результаты исследования процесса адсорбции двухвалентных ионов – меди и свинца. Так, например, по отношению к ионам свинца максимальная адсорбционная емкость возрастает в 2 раза по сравнению с адсорбцией этих же ионов сульфатным лигнином.

Несколько хуже сорбционные свойства ацилированный лигнин проявляет по отношению к ионам тория – уменьшается как максимальная сорбционная емкость, так и энер-

гия адсорбции, характеризующая прочность удерживания ионов тория поверхностью адсорбента. Снижение в данном случае адсорбционной активности может быть обусловлено стерическими факторами (прежде всего величиной ацильного радикала ε-аминокапроновой кислоты), приводящими к снижению величин A_{max} и $E_{\text{адс}}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы можно сделать вывод о высокой реакционной способности лигнина, были получены ацилированные продукты лигнина со степенью превращения от 0,61 до 0,98 при содержании связанной ε-аминокапроновой кислоты от 37,6% до 50,2%. В дальнейшем применение ацилированных продуктов лигнина перспективно в качестве сорбентов, в частности, для ионов Pb^{2+} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Симонова В.В., Шендрик Т.Г., Кузнецов Б.Н. Методы утилизации технических лигнинов // Journal of Siberian Federal University. Chemistry 4, 2010, № 3.- С.340-354.
2. Дейнеко И.П. Утилизация лигнинов: достижения, проблемы и перспективы // Химия растительного сырья, 2012, № 1.- С. 5-20.
3. А.В. Протопопов, В.В. Коньшин, М.М. Чемерис. Изучение кинетических закономерностей реакции ацилирования древесины // Ползуновский вестник. – Барнаул: Изд-во Алт ГТУ, 2006, № 2 Т.1.- С. 129-13.

СИНТЕЗ ЛАКТИДА, КАТАЛИЗИРУЕМЫЙ П-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТОЙ

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

Исследована реакция получения лактида, который является сырьем для производства биорезорбируемых полимеров, в присутствии п-толуолсульфокислоты в качестве катализатора. Выявлено, что время получения олигомера молочной кислоты (МК) с добавлением данного катализатора сокращается в 4 раза, по сравнению с катализом окисью цинка. Наибольший выход лактида был получен при концентрациях катализатора 0,2...0,05%.

Ключевые слова: биорезорбируемые полимеры, олигомер молочной кислоты, лактид, олигомеризация, п-толуолсульфокислота.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время материалом для многих изделий медицинского назначения предпочтительным являются биорезорбируемые полимеры, из которых изготавливают шовные материалы, эндопротезы, матриксы

для искусственных тканей, лекарственные препараты с конкретными физическими, химическими, биологическими, биомеханическими и деградационными свойствами, и в частности пролонгированного действия [1,2]. Одним из таких полимеров является поли-

СИНТЕЗ ЛАКТИДА, КАТАЛИЗИРУЕМЫЙ *p*-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТОЙ

лактид (ПЛА), получаемый в основном из возобновляемых источников сырья.

Полилактид можно синтезировать тремя способами [3]: 1) термической поликонденсацией молочной кислоты; 2) поликонденсацией молочной кислоты с азеотропной отгонкой воды; 3) через получение лактида с последующей его каталитической полимеризацией. Третий способ является наиболее эффективным для получения высокомолекулярного биоразлагаемого полимера.

Для синтеза лактида из олигомера МК используют такие катализаторы, как металлы (олово, цинк), оксиды цинка, сурьмы, алюминия, олова, соли и комплексы металлов, и многие другие. Известно, что *p*-толуолсульфокислота является активным катализатором, который широко применяется для получения сложных эфиров на основе карбоновых кислот и спиртов.

Поэтому представляло интерес исследовать получение лактида из олигомера молочной кислоты в присутствии *p*-толуолсульфокислоты и подобрать оптимальные условия реакции с целью увеличения выхода и чистоты лактида-сырца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали 80 % водный раствор *L*-молочной кислоты фирмы PURAC (Испания). Концентрирование раствора МК объемом 30 мл и получение олигомеров молочной кислоты проводилось на роторно-вакуумном испарителе Heidolph Hei-VAP.

Процесс проводился при температуре 150 °С, скорости вращения колбы на роторно-вакуумном испарителе 60 об/мин, разрежении 30...50 mbar, причем вакуум создавался сразу. Через 30 минут в реакционную массу добавлялся катализатор *p*-толуолсульфокислота в количестве 1,5... 0,025 % от массы концентрированной МК. Процесс проводили без азотной подушки.

Синтез лактида-сырца осуществляли на стандартной лабораторной установке для вакуумной перегонки, с использованием электромагнитной мешалки IKA C-MAG HS 7 при температуре 200...240 °С и разрежении 10...20 мбар. Процесс деполимеризации олигомера МК в лактид длится 2...3 часа.

Полученный лактид-сырец был очищен методом перекристаллизации в одну стадию из бутилацетата с использованием адсорбента (силикагеля), а затем высушен при 45...50 °С с применением неглубокого вакуума (300 mbar) в вакуум-сушильном шкафу (MemmertVO) [4].

Анализ сырья и идентификация продуктов осуществлялся с помощью ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700) и температуры плавления (Melting Point M-560).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез лактида включает следующие стадии: концентрирование молочной кислоты; процесс олигомеризации молочной кислоты; синтез лактида-сырца; очистка лактида-сырца. Одной из стадий в процессе получения лактида является олигомеризация МК, от которой во многом зависит выход и степень чистоты лактида [5].

Ранее было выявлено, что при использовании в качестве катализатора *p*-толуолсульфокислоты с концентрацией 1,5 % и времени процесса 120...240 минут при синтезе олигомера молочной кислоты в реакционной колбе наблюдалось образование очень вязкой массы, что в свою очередь в дальнейшем привело к значительному снижению выхода лактида-сырца, который представлял собой вещество темного цвета с плохо кристаллизующейся жидкостью [6]. В этом случае выход лактида-сырца не превышал 30 %.

Поэтому интересно было выяснить влияние концентрации катализатора при уменьшении времени реакции на выход лактида-сырца.

В таблице 1 приведены экспериментальные данные синтеза лактида из олигомера МК в присутствии *p*-толуолсульфокислоты, где x – содержание катализатора, %; 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 – Зависимость выхода лактида от концентрации катализатора

x , %	w , %	$T_{пл.}$, °С	w_1 , %	$T_{пл.1}$, °С
1	24	75-79	10	77-82
0,5	35	74-78	19	73-78
0,2	42	87-91	17	92-94
0,1	59	88-90	24	94-95
0,05	64	87-91	16	88-91
0,025	66	87-91	14	74-80

Из результатов таблицы 1 видно, что оптимальный выход и чистота лактида наблюдается при использовании концентрации катализатора *p*-толуолсульфо-кислоты в ин-

тервале 0,2...0,025 % (время реакции олигомеризации МК– 60 минут).

Строение полученных лактидов подтверждалась методом инфракрасной спектроскопии. В лактиде присутствуют характеристические полосы поглощения в области 1788~1720 см⁻¹, относящиеся к колебаниям карбонильной группы С=О. Колебания группы С-О-С появляются в области 1200~1040 см⁻¹. Полосы поглощения в областях 2900~2844 принадлежат группе С-СН₃. Эти данные указывают на структуру лактида.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс получения лактида из олигомера МК в присутствии катализатора п-толуолсульфокислоты.

Выявлено, что время получения олигомера МК в присутствии данного катализатора сокращается в 4 раза.

Установлено, что наибольший выход лактида-сырца при концентрациях катализатора 0,2...0,05%. Кроме того, получается более чистый лактид.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Naira L. S., Laurensin C. T. Biodegradable poly-

mers as biomaterials // Progress in Polymer Science. 2007. 32. P.762 – 798.

2. Rezwan K., Chem Q. Z., Blaker J. J., Boccaccini A. R. Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering // Biomaterials. 2006. 27. P. 3413 – 3431.

3. Mohammadi-Rovshandeh J., Sarbolouki N. Synthesis and In Vitro Hydrolytic Degradation of Polyglycolide and Its L-Lactide Copolymer // J. Iranian Polymer. 2001. Vol. 10. 1. P. 53 – 58.

4. Т.Н. Иженбина, В.Н. Глотова, М.К. Заманова, В.Т. Новиков Перекристаллизация лактида // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XV Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых, - Томск: Изд-во ТПУ, 2014. – С. 276-277.

5. А.А. Шкарин, А.В. Яркова, Ю.Е. Похарукова Выбор условий для почения олигомеров молочной кислоты // Сборник научных трудов XI Международной конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», - Томск: Изд-во ТПУ, 2014.- С. 537-539.

6. А.А. Шкарин, А.В. Яркова, В.Т. Новиков Влияние катализаторов на выход лактида // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XV Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых, – Томск: Изд-во ТПУ, 2014. – С.310–312.

СОКРИСТАЛЛИЗАТЫ CL-20 И НМХ С НЕКОТОРЫМИ ПОЛЯРНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ КАРБОНИЛЬНУЮ ИЛИ ЭФИРНУЮ ГРУППЫ

Теплов Г.В., Попок В.Н.

В работе получены и описаны новые сокристаллизаты на основе полициклического нитрамина CL-20 с полярными растворителями, содержащими карбонильную (N,N-диметилацетамид и N-метилпирролидон) или эфирную группы (тетрагидрофуран и диэтиленгликоль). Изучены некоторые физико-химические и взрывчатые свойства полученных сокристаллизатов.

Ключевые слова: сокристаллизация, полициклические нитрамины, CL-20, чувствительность

ВВЕДЕНИЕ

Полициклический нитрамин – 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан, широко известный как CL-20, благодаря своим превосходным энергетическим характеристикам является самым мощным коммерчески доступным взрывчатым веществом. Однако повышенная чувствительность к механическим воздействиям

сильно ограничивает его широкое применение в военной и гражданской сферах.

Одним из новых и перспективных направлений в области модификации физико-химических свойств материалов является процесс сокристаллизации. Данный подход нашел широкое применение в химии высокоэнергетических веществ для улучшения таких показателей, как степень растворимости,