

ТАНДЕМНЫЕ РЕАКЦИИ В СИНТЕЗЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ-600 С КОНЦЕВЫМИ НИТРОТРИАЗОЛСОДЕРЖАЩИМИ ГРУППАМИ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванцова М.Н., Токарева М.И., Миронов М.А. Многокомпонентный синтез гетероциклических соединений на границе раздела фаз. // Химия гетероциклических соединений. – 2012. – № 4. – С. 626-645.
2. Миронов М. А. Мультикомпонентные реакции и комбинаторная химия. // Российский химический журнал. – 2009. – Т. LIII. – № 5. – С.116-132.
3. Суханова А.Г., Сакович Г.В., Суханов Г.Т. Реакции производных 3-нитро-1,2,4-триазола с алкилирующими агентами. 6. Алкилирование нейтрального гетероцикла спиртами в кислых средах. // Химия гетероциклических соединений. – 2008. – №11. – С.1680-1687.
4. Суханов Г.Т., Суханова А.Г., Ильясова Ю.В. Реакции производных 3-нитро-1,2,4-триазола с алкилирующими агентами. 3. Алкилирование диэтилсульфатом нейтрального гетероцикла // Химия гетероциклических соединений. – 2006. – № 9. – С. 1378 – 1381.
5. Суханов Г.Т., Сакович Г.В., Суханова А.Г., Лукин А.Ю. Реакции производных 3-нитро-1,2,4-триазола алкилирующими агентами. 2. Алкилирование нейтрального гетероцикла диметилсульфатом // Химия гетероциклических соединений. – № 8. – 2005. – С. 1168 – 1173.
6. Суханов Г.Т., Лукин А.Ю. Реакции производных 3-нитро-1,2,4-триазола алкилирующими агентами. 1. Алкилирование в присутствии щелочи // Химия гетероциклических соединений. – № 7. – 2005. – С. 1020 – 1025.
7. Суханов Г.Т., Суханова А.Г., Филиппова Ю.В., Истошина В.А. Алкилирование 3-нитро-5-R-триазолята натрия йодистым метилом при повышенных температурах // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 58-61.
8. Суханов Г.Т., Филиппова Ю.В., Суханова А.Г. Реакции производных 3-нитро-1,2,4-триазола с алкилирующими агентами 9. Новое в реакции взаимодействия 3-нитро-5-R-1,2,4-триазолат-анионов с диэтилсульфатом // Химия гетероциклических соединений. – 2012. - №9. – С.1438 -1144.
9. Degtyarik M.M., Lyakhov A.S., Ivashkevich L.S., Voitekovich S.V., Sukhanov G.T., Grigoriev Yu.V. 1-(2-Hydroxyethyl)-3-nitro-1,2,4-triazole and its complexes with copper (II) chloride and copper (II) perchlorate // Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie. – 2012. – P. 950-956.
10. Суханов Г.Т., Мерзликина И.А., Суханова А.Г., Филиппова Ю.В., Босов К.К. Нуклеофильное замещение нитрогруппы реакцией N-метил-3-нитро-1,2,4-триазола с метиловым спиртом // Сборник докладов конференции, Бийск, 18-20 сентября 2013 г. – С. 117-121.
11. Певзнер М.С., Кулибабина Т.Н, Малинина Л.А. Образование 1,5-ди(1,2,4-триазолилов) при взаимодействии N-нитро-1,2,4-триазолов с основаниями и восстановителями // Химия гетероциклических соединений. – 1979. – №4. – С.555-557.

РАСТВОРИМОСТЬ ЛАКТИДА И ГЛИКОЛИДА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Глотова В.Н., Новиков В.Т., Иженбина Т.Н., Титова Н.Г.

Получены экспериментальные данные по растворимости лактида и гликолида в некоторых растворителях при различной температуре. Полученные данные могут быть использованы при отработке технологии процессов очистки лактида и гликолида с целью получения высокомолекулярных полилактида и полигликолида.

Ключевые слова: лактид, гликолид, растворимость, перекристаллизация, биоразлагаемые полимеры

В настоящее время синтетические полимеры играют важнейшую роль во всех сферах человеческой жизни. Такие полимеры обладают уникальными полезными свойствами, и сравнительно невысокой ценой. Наряду с достоинствами, у таких полимеров существуют и определенные недостатки:

Во-первых, большинство из этих полимеров не разлагается в природе, что приводит к загрязнению окружающей среды; во-вторых, утилизация их отходов также проблематична; в-третьих, основное количество полимерных материалов производится из невозобновляемого углеводородного сырья, ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2014

запасы которого ограничены. Поэтому в последнее время большой интерес вызывают полимеры, поддающиеся биологическому разложению – биоразлагаемые, а также биорезорбируемые полимеры для медицины [1].

Биоразлагаемые полимеры -это полимерные материалы, которые способны разрушаться в результате естественных природных (микробиологических и биохимических) процессов [2]. Продуктами полного разложения в основном являются углекислый газ, вода и гумус [3]. Медицина и охрана окружающей среды – это две основные сферы жизнедеятельности человека, которые остро нуж-

даются в применении биоразлагаемых полимеров [4].

Биорезорбируемые полимеры из молочной, гликолевой и других оксикислот применяются в медицине для изготовления шовных материалов, матриц, имплантатов, а также в отраслях IT технологий, производстве игрушек, автомобилестроении и т.д. [5,6].

На сегодняшний день, создание полимеров на основе полиэфиров гидроксикарбоновых кислот является быстро развивающимся направлением.

Эти полимеры можно получать химическим и микробиологическим путем [7, 8].

Синтетические полимеры гидроксикарбоновых кислот получают следующими способами: термической поликонденсацией кислот, поликонденсацией кислот с азеотропной отгонкой воды и через получение циклических эфиров кислот с последующей их каталитической полимеризацией [9,10]. Наиболее распространенным способом получения полимолочной кислоты с высоким молекулярным весом является полимеризация с раскрытием кольца лактида.

Для получения биорезорбируемых полимеров на основе молочной и гликолевой кислот, а также сополимеров требуемого качества используют лактиды и гликолиды высокой степени чистоты, так как лактиды/гликолиды – сырье содержат молочную/гликолевую кислоты, олигомеры этих кислот, а также воду. Все эти примеси оказывают сильное влияние на дальнейшую полимеризацию лактида/гликолида и при этом получается полимер с невысокой молекулярной массой и, соответственно, низким качеством полимера, что делает его непригодным для изготовления медицинских изделий.

Лактиды и гликолиды были получены в результате следующих операций:

1) концентрирование растворов молочной и гликолевой кислот; 2) олигомеризация концентрированных растворов кислот при использовании вакуума и катализаторов (оксид цинка для молочной кислоты, оксид сурьмы – для гликолевой кислоты); 3) синтез лактида/гликолида с применением вакуума 10-20 мбар и высокой температуры 180...240 °С для лактида, 260...280 °С для гликолида; 4) очистка лактида/гликолида – сырья методом перекристаллизации; 5) вакуумная сушка (300 мбар) лактида/гликолида при 45 °С.

Перекристаллизация является наиболее распространенным методом очистки лактида и гликолида. Для перекристаллизации обычно используется этилацетат, но при этом наблюдаются большие потери веществ [11].

Поэтому закономерен интерес получить данные по растворимости лактида и гликолида в некоторых растворителях и при различной температуре. Данные по растворимости этих веществ нужны для отработки технологии процессов очистки лактида и гликолида.

Известны данные по растворимости D и L-лактида в этаноле, этилацетате, ацетоне, изопропанол, метаноле и метилбензоле, которые получены динамическим методом лазерного мониторинга в интервале температур (278,15...338,15) К [12].

В данной работе определена растворимость L-лактида и гликолида в этилацетате (ЭА), бутилацетате (БА), винилбутиловом эфире (ВБЭ), хлорбензоле (ХБ), хлороформе. Данные по растворимости лактида приведены в таблице 1, гликолида – в таблице 2.

Таблица 1 – Растворимость лактида

| Растворитель | Температура, С | Растворимость, г/100мл |
|--------------|----------------|------------------------|
| ЭА | 40 | 24±4 |
| | 23 | 21±3 |
| | 0 | 13±2 |
| БА | 23 | 15±2 |
| | 0 | 13±2 |
| ВБЭ | 40 | 10±1, |
| | 23 | 8±1 |
| | 0 | 7±1 |
| ХБ | 40 | 6±1 |
| | 23 | 5,5±1 |
| | 0 | 5±1 |
| Хлороформ | 23 | 57±9 |
| | 16 | 36±5 |

Таблица 2 – Растворимость гликолида

| Растворитель | Температура, С | Растворимость, г/100мл |
|--------------|----------------|------------------------|
| ЭА | 40 | 16±2 |
| | 23 | 13±2 |
| | 0 | 8±1 |
| БА | 23 | 5±1 |
| | 0 | 3±0,4 |
| ВБЭ | 40 | 10±1 |
| | 23 | 9±1 |
| | 0 | 4±0,4 |
| ХБ | 40 | 10±1 |
| | 23 | 8±1 |
| | 0 | 5±1 |

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что растворимость лактида и гликолида увеличивается с повышением температуры, а также то, что в хлорбензоле (ХБ), винилбутиловом эфире (ВБЭ) и бутилацетате (БА) растворимость веществ гораздо ниже, чем в этилацетате (ЭА). Поэтому, для процесса очистки методом перекристаллизации

использование других растворителей может привести к снижению потерь лактида и гликолида, что выгодно с экономической точки зрения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фомин В.А., Гузев В.В. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования: Учебное пособие. 2001. №2. 42 с.
2. Вечканов Е.М. Внуков В.В. Биофизика биополимеров: Учебное пособие. 2010. — 40 с.
3. Тасекеев М.С. Производство биополимеров как один из путей решения проблем экологии и АПК/ Тасекеев М.С., Еремеева. — Аналит. Обзор.- Алматы.: НЦ НТИ, 2009.- 200 с.
4. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе: Учебное пособие. — М. — Л.: Химия. 1964. — 784 с.: ил.
5. Марычев С.Н., Калинин Б.А. Полимеры в медицине. Учебн. Пос. /Владим. гос. ун-т. — Владимир.: ВГУ. 2001. — 68 с.
6. Anderson J.M. Biological responses to materials // Annu. Rev. Mater. Res. 2001, 31: p. 81–110
7. Яркова А. В., Глотова В. Н., Новиков В. Т. Синтез гликолида // Химия и химическая технология в XXI веке. Том 2. 2012. С. 267 — 268.

8. Barskaya I.G., LyudvigYe.B., Tarasovs G., GovorskiiYu.K. Cationic copolymerization of glycolide with dilactide // J. Polymer science U.S.S.R. 1983. P. 1497 — 1503.

9. S.I. Moon, I. Taniguchi, M. Miyamoto, Y. Kimura, C.W. Lee. Synthesis and properties of high molecular weight poly(L-lactic acid) by melt/solid polycondensation under different reaction conditions // High Perform Polym, 2001. V. 13 . P. 189 — 196

10. C. Wang, H. Li, X. Zhao. Ring opening polymerization of L-lactide initiated by creatinine // Biomaterials. 2004. V. 25. P. 5797–5801

11. Иженбина Т. Н., Глотова В.Н., Яркова А. В. Очистка лактида и гликолида // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XIV Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием, - Томск.: Изд-во ТПУ. 2013. с. 133-135.

12. Zhen Chen, Chuang Xie, Zhao Xu, Yongli Wang, Haiping Zhao, Hongxun Hao Determination and Correlation of Solubility Data and Dissolution Thermodynamic of L-Lactide in Different Pure Solvents // J. Chemical and Engineering Data 2013. 58. P. 143-150.

УДК 544.228

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОРОШКИ НИКЕЛЯ: ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА

Лапсина П.В., Кагакин Е.И., Додонов В.Г., Пугачев В.М., Созинов С.А.

В работе рассмотрена возможность получения наноструктурированного порошка никеля путем восстановления труднорастворимого карбоната никеля. Изучено влияние температурных, концентрационных факторов и стабилизаторов на формообразующие характеристики наноструктурированных порошков никеля.

Ключевые слова: никель, наноструктурированные порошки, восстановление, гидразин.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует множество способов получения наноразмерных и наноструктурированных металлических порошков. Принципиально все методы получения нанопорошков можно разделить на две большие группы: физические и химические. Наиболее распространенным методом является химическое восстановление. Широко распространение метода связано с его простотой и доступностью. Процесс химического восстановления зависит от многих факторов: подбора пары окислитель-восстановитель, концентрации реагентов, температуры и т.д. В качестве исходных соединений металлов

обычно используют их соли, в качестве восстановителей – гидразин, алюмогидриды, борогидриды, гипофосфиты, формальдегид, соли щавелевой и винной кислот и др. Также существенное влияние на процесс оказывают рН среды, температура, диффузионные и сорбционные характеристики [1].

Однако интерес представляет получение наноразмерных и наноструктурированных металлических порошков не только из растворов солей металлов, но и непосредственно из нерастворимых фаз. В данной работе изучена возможность получения наноструктурированных порошков никеля из труднорастворимого карбоната никеля.