

На правах рукописи



ГЛОТОВА Валентина Николаевна

**УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА И ОЧИСТКИ
ЛАКТИДА**

05.17.04 – Технология органических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Екатеринбург – 2016

Работа выполнена на кафедре «Технология органических веществ и полимерных материалов» ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент,
Новиков Виктор Тимофеевич

Официальные оппоненты: **Филимошкин Анатолий Георгиевич**,
доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Национальный
исследовательский Томский государственный
университет», профессор кафедры
высокомолекулярных соединений и
нефтехимии,

Глухарева Татьяна Владимировна,
кандидат химических наук, доцент,
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина», доцент кафедры
технологии органического синтеза

Ведущая организация: Общество с ограниченной ответственностью
«Научно-исследовательская организация
Сибур-Томскнефтехим»

Защита состоится «03» октября 2016 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.08 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»: <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=259718>

Автореферат разослан «__» _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Поспелова Татьяна Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы

Лактид является основным сырьем для производства полилактида. Основное количество полилактида расходуется на производство экологической упаковки, одноразовой посуды, пакетов, тары различного назначения, которые способны компостироваться в природных условиях. Также важным применением этого полимера является изготовление медицинских изделий (МИ), для многих из которых зачастую необходим высокомолекулярный L-полилактид и его сополимеры, на основе которых получают новые композиционные материалы для МИ с заданными свойствами.

В настоящее время синтез лактида осуществляют различными способами. Наиболее распространенным является синтез лактида из МК через олигомер. При этом, синтез лактида сопровождается следующими проблемами: увеличение вязкости реакционной среды, что приводит к плохому тепло- и массообмену, ухудшению отгонки воды, к длительности процесса концентрирования и образованию различных побочных продуктов. Известно также, что примеси в лактиде уменьшают молекулярную массу полимера и приводят к ухудшению физико-механических свойств. Существуют некоторые трудности при очистке лактида-сырца: достаточно проблематично удаление мезо-лактида, а также низкий выход лактида из-за потерь на стадии очистки.

Поэтому представляет значительный интерес исследование технологии синтеза и очистки лактида с целью усовершенствования некоторых стадий, а также процессов утилизации образующихся при этом отходов.

Настоящая работа выполнялась в рамках следующих Государственных контрактов:

1. ГК № 14.512.11.0012 «Создание гибридных биорезорбируемых синтетических биологически активных полимерных матриц с регулируемыми физико-химическими свойствами для регенеративной терапии»; 2. ГК № 16.522.11.2006 «Разработка технологии получения синтетического

рассасывающегося биологически инертного хирургического монофиламентного шовного материала из полимеров гликолевой и молочной кислот»; 3. ГК 14.578.21.0031, 2014 г. «Разработка композитных имплантатов для реконструктивно-восстановительной хирургии черепно-лицевой области у больных травматологического и онкологического профиля».

Поэтому, разработки, направленные на исследование технологий синтеза и очистки лактида для получения высокомолекулярных полимеров и сополимеров медицинского назначения, являются **актуальной задачей**.

Цели и задачи работы. Целью данной работы является исследование технологии синтеза и очистки лактида из водного раствора МК.

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие **задачи**:

1. Изучение процесса концентрирования и поликонденсации молочной кислоты (МК) до олигомера, в том числе с применением азеотропной отгонки воды (АОВ);
2. Исследование синтеза лактида из олигомеров МК, полученных после стадии концентрирования и поликонденсации с АОВ.
3. Исследование варианта комплексной очистки лактида-сырца.
4. Разработка технологии регенерации и утилизация отходов производства лактида.

Научная новизна. Установлено, что для концентрирования раствора МК с АОВ для получения олигомера МК наиболее эффективными растворителями являются парафиновые углеводороды, позволяющие сократить время процесса по сравнению с дистилляцией раствора молочной кислоты.

Выявлено, что при деполимеризации олигомера МК, полученного из L-МК после АОВ с ароматическими углеводородами и их хлорпроизводными, а также их смесями, образуется преимущественно лактид-рацемат.

Получены данные по растворимости олигомера МК и лактида в различных органических растворителях.

Предложены технология комплексной очистки лактида-сырца, а также технология выделения лактида из отходов синтеза лактида.

Теоретическая и практическая значимость. Разработанный способ концентрирования водных растворов МК с целью получения олигомера МК, позволяет улучшить тепло- и массообмен в реакционной массе и существенно сократить время процесса. Данный способ концентрирования водных растворов оксикарбоновых кислот может быть также применен для синтеза гликолида. Выявлено, что использование ряда растворителей при АОВ приводит к реакции превращения L-лактида в рацемическую смесь лактида, что представляет теоретический и практический интерес для дальнейших исследований.

Для полного удаления нежелательных примесей в лактиде-сырце предложен комплексный способ его очистки. Разработана технология утилизации отходов синтеза лактида, позволяющая увеличить его выход.

Получены основные показатели процессов концентрирования раствора МК и поликонденсации МК, синтеза и очистки лактида, на основании которых могут быть проведены инженерные и технологические расчеты при создании опытно-промышленной установки.

Результаты по растворимости лактида-сырца, олигомера и лактида в органических растворителях могут служить в качестве справочных данных.

Методология и методы исследования. При выполнении диссертационной работы использовались классические методы синтеза, выделения и очистки органических веществ, современные инструментальные методы исследования с соответствующим программным обеспечением для характеристики полученных соединений и подтверждения их строения.

Положения, выносимые на защиту:

1. Технология процесса концентрирования водного раствора МК с АОВ с целью снижения времени процесса.
2. Результаты образования лактида-рацемата при деполимеризации олигомера МК, полученного после АОВ с ароматическими углеводородами и их хлорпроизводными, а также их смесями.
3. Технология комплексного способа очистки лактида-сырца для дальнейшего синтеза высокомолекулярного полимера, включающая стадии:

дистилляции; гидролиза мезо-лактида в воде, перекристаллизации из смеси растворителей, а также выделения лактида из маточных растворов, регенерации растворителей.

Личный вклад автора заключался в непосредственном участии на всех этапах работы: литературного поиска, планировании и проведении экспериментальных и теоретических исследований, анализе и обсуждении результатов, подготовке научных публикаций.

Достоверность полученных данных подтверждается использованием стандартных методик исследования, современных методов анализа и статистической обработки полученных результатов.

Апробация результатов исследования. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на XI Международной конференции по химии и физико-химии олигомеров (Ярославль, 2013), III Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (Чебоксары, 2013), научно-практической конференции с международным участием: СПбГПУ: (Санкт-Петербург, 2014), XV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени Л. П. Кулёва (Томск, 2014), XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2015), а также на всероссийской конференции «Химия и химическая технология: достижения и перспективы» (Кемерово, 2012), XIV Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием, (Томск, 2013), Всероссийской научно-практической конференции «Экология и безопасность в техносфере: современные проблемы и пути решения» (Томск, 2013), на 6 Международном симпозиуме: Химия и химическое образование (Владивосток, 2014), на V Международной конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров (Волгоград, 2015).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 28 научных работ, из них 6 статей в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК для размещения материалов диссертаций, 22 тезиса докладов конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, списка литературы (261 наименование) и 2 приложения. Работа изложена на 129 страницах машинописного текста, включает 16 рисунков, 11 схем, 41 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

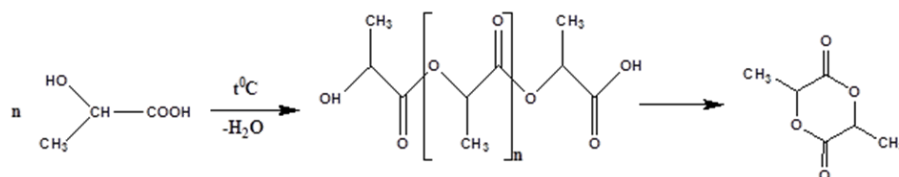
Первая глава диссертации содержит обзор и анализ литературы по теме диссертации. Проведен анализ достоинств и недостатков известных способов синтеза полилактида, лактида и очистки лактида. На основании выполненной обзорно-аналитической работы сделаны выводы о необходимости совершенствования технологий концентрирования раствора МК и очистки лактида. Таким образом, сформулирована цель и задачи данного научного исследования.

Во второй главе приведены данные об исходных реагентах и материалах, описаны методики и условия проведения экспериментов, представлены методики анализа продуктов и характеристики используемых приборов.

Третья глава посвящена обсуждению собственных результатов, полученных автором, выводов и состоит из следующих разделов: исследование процесса концентрирования раствора МК, синтез лактида, очистка лактида и регенерация отходов.

1. Исследование процесса концентрирования раствора МК

Наиболее распространенный способ получения лактида включает следующие стадии: концентрирование водного раствора МК и дальнейшая поликонденсация до олигомера МК, а затем деполимеризация олигомера до лактида:



С целью снижения вязкости реакционной среды, улучшения тепло- и массообмена, ускорения удаления воды были проведены исследования процесса концентрирования раствора МК (M.C.D.Import & Export GmbH) с использованием азеотропной отгонки воды (АОВ). Для этой цели были выбраны растворители, принадлежащие к различным классам органических соединений (Таблица 1). Основные исследования проводили на лабораторной установке для перегонки жидкостей. Сравнение полученных результатов проводили с данными процесса обычной дистилляции воды из раствора МК.

Из данных таблицы 1 видно, что применяемые растворители для АОВ значительно сокращают время процесса концентрирования по сравнению с дистилляцией раствора МК. Наименьшее время процесса характерно для АОВ с парафиновыми углеводородами: гептан, гексан, бензин, керосин. Различное время концентрирования раствора МК объясняется скоростью реакции, которая зависит от свойств используемого растворителя, температуры кипения азеотропной смеси, растворимостью сырья и продуктов.

Таблица 1 – Характеристика процесса концентрирования раствора МК с использованием АОВ и дальнейшей поликонденсации

Система	$t_k, ^\circ\text{C}$	$\tau_1, \text{мин}$	$\tau_2, \text{мин}$	Система	$t_k, ^\circ\text{C}$	$\tau_1, \text{мин}$	$\tau_2, \text{мин}$
МК	100...180	305 ± 10	310 ± 10	МК- C_7H_{16}	79,2	45 ± 10	65 ± 10
МК- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	84,1	85 ± 10	80 ± 10	МК- C_8H_{18}	90	80 ± 10	50 ± 5
МК- CCl_4	66	90 ± 10	100 ± 10	МК- C_9H_{20}	95	50 ± 10	60 ± 10
МК- $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	90	90 ± 10	100 ± 10	МК- $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	98,8	105 ± 10	30 ± 10
МК- $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	85...125	80 ± 10	80 ± 15	МК- $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	100	100 ± 20	65 ± 5
МК- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	95...110	180 ± 10	110 ± 10	МК-бензин	65	30 ± 10	55 ± 10
МК- C_6H_{14}	62	40 ± 10	45 ± 10	МК-керосин	88	30 ± 10	90 ± 10

Где: t_k – температура кипения азеотропной смеси; τ_1 – время процесса концентрирования раствора МК, мин; τ_2 – общее время процесса концентрирования и поликонденсации, мин.

Контроль реакции концентрирования осуществляли по интенсивности отгона дистиллята (Рисунок 1, 2). Для определения скорости отгонки дистиллята временной интервал разбили по 5 мин, поскольку при одноминутном интервале очень низкий объем отогнанного дистиллята.

Из рисунка 1 видно, что азеотропная смесь, состоящая из растворителя и воды, активно отгоняется в течение 20 минут, затем интенсивность процесса снижается, что характеризует замедление процесса концентрирования. При концентрировании раствора МК смесью растворителей, как видно из рисунка 2, 2 пика объясняются сначала интенсивным отгоном низкокипящего растворителя с водой, а затем активным отгоном более высококипящего растворителя с водой.

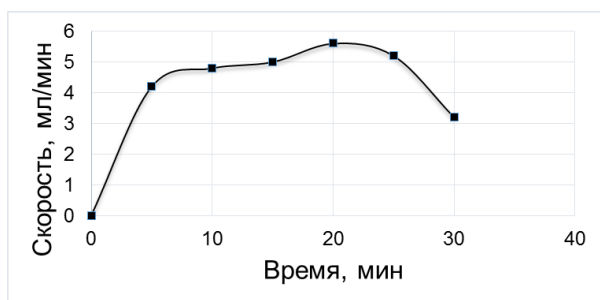


Рисунок 1 – Скорость отгона дистиллята во времени на примере системы МК–гептан

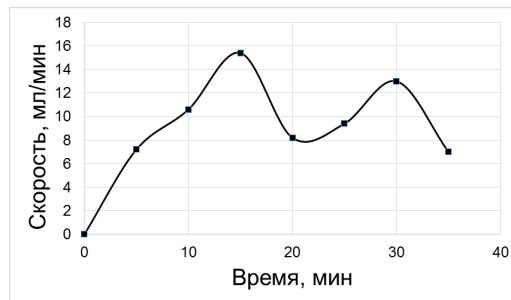


Рисунок 2 – Скорость отгона дистиллята во времени на примере системы МК–гептан–тетрахлорметан

Методом ВЭЖХ определено, что в реакционной смеси наблюдается снижение содержания МК (Рисунок 3), что свидетельствует об образовании олигомера МК. На образование олигомера также указывают ИК спектры образцов, отобранных во время процесса концентрирования и поликонденсации раствора МК на которых заметно уменьшение интенсивности полосы поглощения функциональной группы -ОН. При концентрировании раствора МК и поликонденсации МК отбирали пробы олигомера во времени для определения молекулярной массы (ММ) (Рисунок 4). Данные свидетельствуют об увеличении ММ олигомера МК с невысокой скоростью. Аналогичные зависимости процесса концентрирования наблюдаются для раствора гликолевой кислоты.

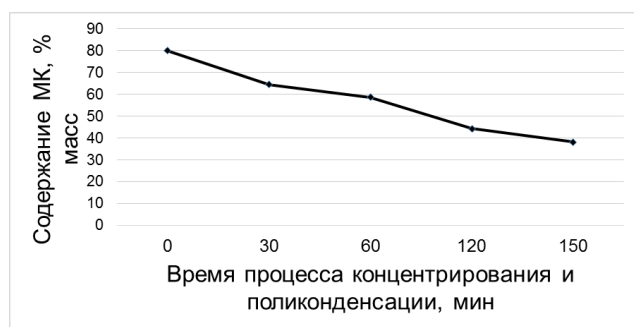


Рисунок 3 – Изменение содержания МК во времени

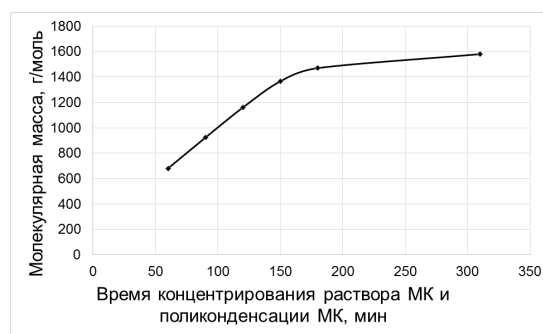


Рисунок 4 – Зависимость ММ олигомера от времени реакции

Для предотвращения окисления верхнего слоя МК и образующегося олигомера обычно используют инертную атмосферу азота, поэтому представляло интерес провести исследования процесса концентрирования раствора МК с АОВ смесями растворителей (Таблица 2).

Таблица 2 – Характеристика процесса концентрирования раствора МК с АОВ смесями растворителей и дальнейшей поликонденсации

Система	τ_1 , мин	τ_2 , мин	Система	τ_1 , мин	τ_2 , мин
МК	305±10	310 ± 10	МК-С ₇ H ₁₆ -СCl ₄	105 ± 10	70 ± 10
МК-С ₆ H ₅ СН ₃ -СCl ₄	140 ± 10	70 ± 10	МК-С ₈ H ₁₈ -СCl ₄	85 ± 10	75 ± 10
МК-С ₆ H ₅ Сl-СCl ₄	90 ± 10	75 ± 10	МК-С ₉ H ₂₀ -СCl ₄	100 ± 10	30 ± 10
МК-С ₆ H ₅ Br-С ₆ H ₅ СН ₃	110 ± 10	100 ± 10	МК-бензин-СCl ₄	30 ± 10	180 ± 10
МК-С ₆ H ₄ Сl ₂ -С ₆ H ₅ СН ₃	115 ± 20	100 ± 10	МК-керосин-СCl ₄	60 ± 10	120 ± 10
МК-С ₆ H ₁₄ -СCl ₄	100 ± 10	55 ± 10			

Из таблицы 2 видно, что системы растворителей на основе бензина/керосина с тетрахлорметаном также значительно ускоряют процесс концентрирования, для остальных же систем характерно более длительное время процесса по сравнению с одинарными системами, но все же меньшее время, чем при дистилляции раствора МК.

Распределение кислот при концентрировании растворов МК

Для оценки процесса концентрирования раствора МК проведено изучение поведения МК и кислот, содержащихся в растворе МК при дистилляции между кубом и дистиллятом. Кроме того, эти данные необходимы для разработки и составления различных технологических режимов и регламентов, расчета процессов, оборудования, аппаратов, материального и теплового балансов. Исследование показало: при концентрировании раствора МК (СКИМК) в кубе остаются винная, лимонная, янтарная и большая часть муравьиной, а погон

содержит уксусную кислоту, а также небольшое количество муравьиной и МК. Аналогичная зависимость распределения МК наблюдается в растворе МК PURAC. При использовании вакуума при дистилляции раствора МК поведение МК и кислот существенно не меняется.

2. Синтез лактида

Синтез лактида осуществляли деполимеризацией олигомера, полученного после концентрирования раствора МК с АОВ различными растворителями. Полученные данные по синтезу лактида-сырца представлены в таблицах 3 – 5.

Таблица 3 – Характеристика процесса синтеза лактида-сырца

Характеристики лактида-сырца	Дистилляция	АОВ при концентрировании раствора МК				
		C ₆ H ₅ CH ₃	CCl ₄	C ₆ H ₅ Cl	C ₆ H ₅ Br	C ₆ H ₄ Cl ₂
Выход, %	49 ± 5	42 ± 4	39 ± 3	28 ± 2	18 ± 2	20 ± 2
t _{пл} , °C	82-87	109-115	108-115	114-119	100-108	102-110

Таблица 4 – Характеристика процесса синтеза лактида-сырца

Характеристики лактида-сырца	АОВ при концентрировании раствора МК							
	C ₆ H ₁₄	C ₇ H ₁₆	C ₈ H ₁₈	C ₉ H ₂₀	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₃ H ₂₈	Бензин	Керосин
Выход, %	51 ± 5	55±5	56 ± 5	66±5	70±7	65±5	46±4	46±4
t _{пл} , °C	78...83	78...82	82...86	86...89	88...90	75...81	89...92	91...94

Таблица 5 – Характеристика процесса синтеза лактида-сырца

Характеристики лактида-сырца	АОВ при концентрировании раствора МК									
	C ₆ H ₅ CH ₃ - CCl ₄	C ₆ H ₅ Cl - CCl ₄	C ₆ H ₅ Br - C ₆ H ₅ CH ₃	C ₆ H ₄ Cl ₂ - C ₆ H ₅ CH ₃	C ₆ H ₁₄ - CCl ₄	C ₇ H ₁₆ - CCl ₄	C ₈ H ₁₈ - CCl ₄	C ₁₀ H ₂₂ - CCl ₄	Бензин - CCl ₄	Керосин - CCl ₄
Выход, %	20±2	19±3	30±2	30±2	47±4	45±5	32±3	29±3	44±3	41±4
t _{пл} , °C	120,7	108 ... 114	108 ... 115	100 ... 108	83 ... 86	72 ... 80	78 ... 84	88 ... 86	77 ... 84	95 ... 97

Где t_{пл} – температура плавления лактида-сырца, °C.

Из данных таблиц 3 – 5 видно, что при использовании парафиновых углеводородов, а также их смесей с тетрахлорметаном на стадии концентрирования раствора МК при деполимеризации соответствующего олигомера образуется L-лактид-сырец с наибольшими выходами. Использование АОВ со смесями растворителей по сравнению с парафиновыми углеводородами на стадии концентрирования приводит к снижению выхода лактида-сырца и образованию рацемата. Идентификацию полученного лактида-сырца проводили методом ИК-спектроскопии, на котором наиболее характерные полосы

поглощения, относящиеся к лактиду, выражены: карбонильной группой C=O характеризующейся интенсивным поглощением в области спектра 1726...1738 см⁻¹, валентными колебаниями эфирной группы C-O-C в области 1219 см⁻¹, метильной группой – CH₃ в области спектра 2947...2995 см⁻¹. А также методом ДТА, на рисунках 5, 6 представлены кривые ДТА с минимумами, характеризующие температуры плавления L-лактида-сырца (93,7 °C) и LD-лактида-сырца – рацемата (120,7 °C), разложения (207 и 207,5 °C).

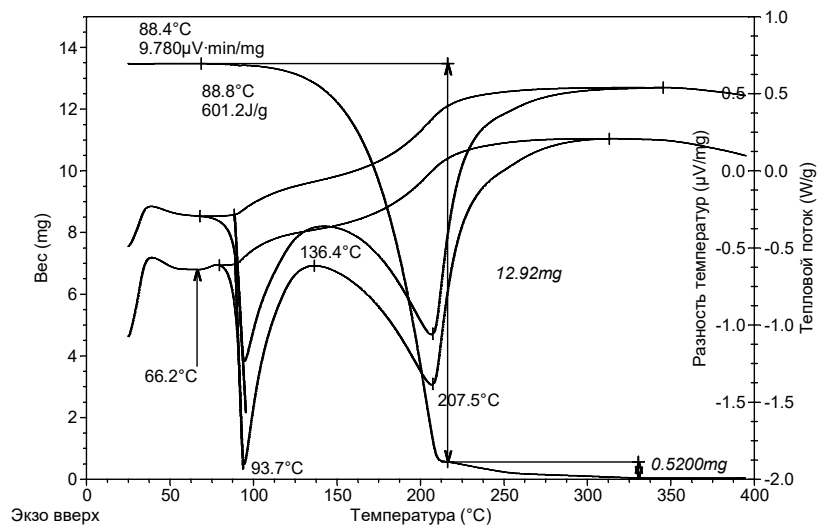


Рисунок 5 – Кривая ДТА L-лактида

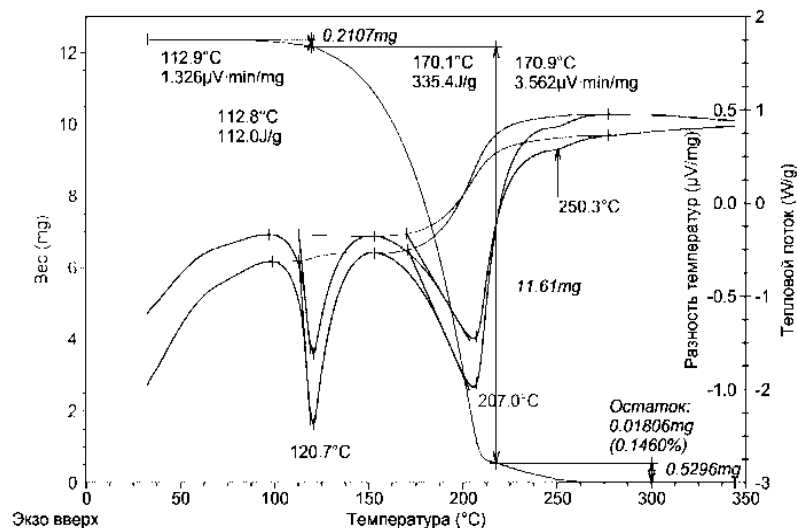


Рисунок 6 – Кривая ДТА LD-лактида

Были проведены синтезы лактида-сырца из МК различных производителей (Таблица 6) и показано различие выходов в зависимости от производителя МК. Поэтому представляло интерес исследовать состав этих МК (Таблица 7).

Таблица 6 – Выход лактида из МК различных производителей

Производитель МК	Выход лактида, %
PURAC	85 ± 10
M.C.D. Import & Export GmbH	60 ± 10
СКИМК	49 ± 5

Таблица 7 – Содержание примесей в МК различных производителей

Наименование кислот	СКИМК*	PURAC*	M.C.D. Import & Export GmbH**
	Содержание, % масс.		
Винная	0,2±0,02	-	1,0±0,1
Муравьиная	0,1±0,01	1,0±0,1	-
Молочная	84±4	80±4	75±3
Лимонная	1,2±0,1	-	1,0±0,1
Янтарная	3,0±0,3	1,0±0,1	3,0±0,3

* – определено методом ВЭЖХ;

** – определено методом ГХМС.

Анализ полученных данных свидетельствует о снижении выхода лактида в зависимости от количества и состава примесей. Наибольший выход лактида (85 ± 10 % масс.) достигается из МК PURAC.

3. Стабильность лактида при хранении

Для установления интервала времени хранения между операциями и транспортировкой полученного лактида-сырца (после стадии синтеза, а также после стадий очистки и сушки) исследовали изменения свойств лактида и лактида-сырца при 23 °С. Для этого исследуемые высушенные образцы лактида-сырца ($t_{пл}$ 87...89 °С) и лактида ($t_{пл}$ 95...96 °С) хранились в: 1) боксе в атмосфере аргона (содержание кислорода и влаги составляло 0,5 ppm); 2) эксикаторе, заполненном осушителями; 3) вытяжном шкафу. В качестве простой и доступной характеристики изменений в образцах лактида при хранении была выбрана температура плавления (Рисунок 7, 8).

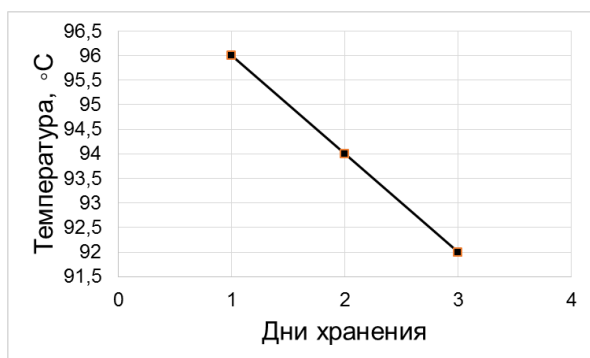


Рисунок 7 – Изменение температуры плавления лактида в эксикаторе.

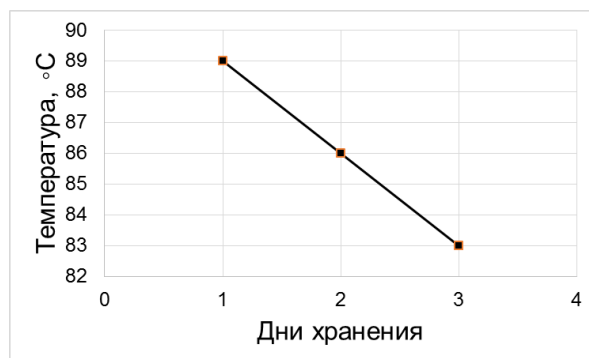


Рисунок 8 – Изменение температуры плавления лактида-сырца в эксикаторе.

При хранении исследуемых образцов в эксикаторе происходит более резкое снижение $t_{пл}$ лактида, чем в образцах, хранящихся в боксе. Кроме того, происходит образование МК, которая может катализировать процесс разложения лактида. При хранении лактида в течение недели, уже происходит значительное возрастание концентрации МК (Рисунок 9а – 9в).

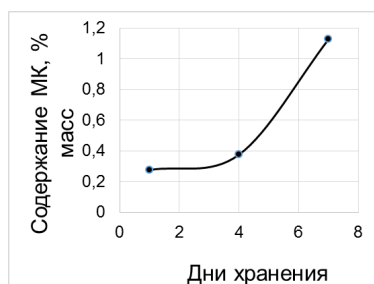


Рисунок 9а

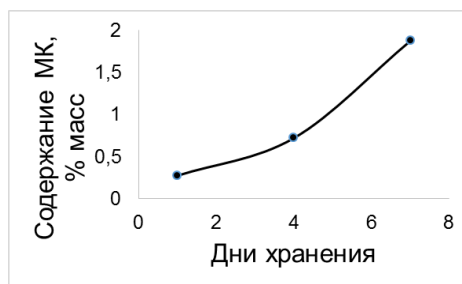


Рисунок 9б

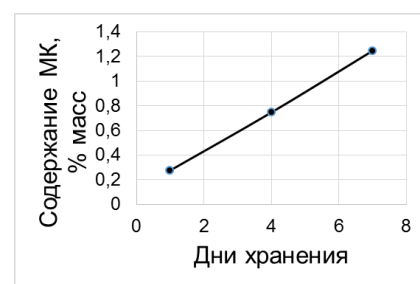


Рисунок 9в

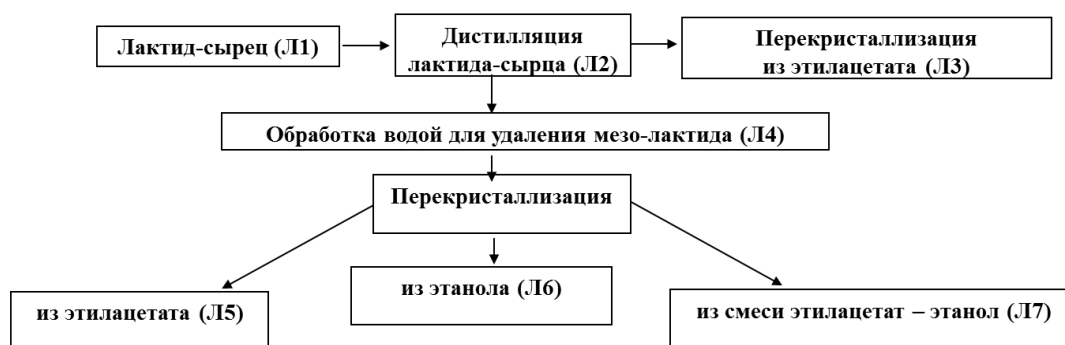
Содержание МК в лактиде при хранении, рисунок 9: а – в боксе; б – в вытяжном шкафу; в – в эксикаторе.

При хранении лактида на воздухе эти изменения происходят значительно быстрее, чем при хранении в боксе, и поэтому лактид становится непригодным для дальнейшего синтеза полимеров.

4. Очистка лактида

При очистке лактида-сырца только одним способом не удастся достичь требуемой чистоты, поэтому был исследован комплексный способ очистки по схеме, представленной ниже. Результаты экспериментальных исследований приведены в таблице 8.

Блок-схема комбинированного способа очистки лактида-сырца:



Данные таблицы 8 свидетельствуют о протекании процесса разложения лактида при дистилляции лактида-сырца, что подтверждается увеличением содержания МК в образцах. При этом также увеличивается содержание мезо-лактида, удаление которого является проблемой. Поэтому лактид-дистиллят был обработан водой, что привело к заметному уменьшению количества мезо-лактида в результате постепенного гидролиза мезо-лактида в воде до МК. Дальнейшая перекристаллизация из смеси растворителей ЭА с этанолом способствует лучшему удалению МК. Выход лактида на стадии очистки составил в %: Л3 – 22; Л5 – 58; Л6 – 66; Л7 – 57. Таким образом, исследуемый комбинированный способ очистки лактида-сырца позволяет эффективно удалить из него мезо-лактид, а также МК.

Таблица 8 – Характеристики лактида после комплексной очистки

Образец	Температура плавления, °С	Содержание МК, % масс.	Соотношение МК:Мезо-лактид:Лактид
Л1	67...75	5,7±0,6	1,5: 10,4: 52,6
Л2	72...79	3,5±0,4	3,6: 12,8: 83,6
Л3	83...87	2,9±0,3	1,6: 5,7: 92,7
Л4	-	6,9±0,7	8,3: 3,9: 87,7
Л5	84...88	2,8±0,3	2,0: 1,7: 96,3
Л6	84...88	2,8±0,3	1,7: 2,6: 95,7
Л7	86...89	1,6±0,2	0,8: 2,3: 96,9

Поскольку результативность перекристаллизации во многом зависит от растворимости лактида и присутствующих в нем примесей, была определена растворимость олигомера МК с различной молекулярной массой и лактида с различной степенью чистоты в ряде органических растворителях (Таблица 9, 10).

Таблица 9 – Экспериментальные данные по растворимости олигомера МК с различной молекулярной массой

Растворитель	t, °C	Растворимость, (г/100мл)	Растворитель	t, °C	Растворимость, (г/100мл)
Молекулярная масса 690 г/моль			Молекулярная масса 1270г/моль		
Этилацетат	-10	12±1	Этанол	20...23	9±1
Молекулярная масса 720 г/моль			Молекулярная масса 2110г/моль		
Этилацетат	20...23	48±5	Этилацетат	20...23	33±3

Таблица 10 – Растворимость лактида-сырца при различной температуре

Растворитель	t, °C	Растворимость, г/100мл
Лактид с $t_{пл}$ 97...98 °C		
Этилацетат	40	24±2
	23	21±2
	0	13±1
Лактид с $t_{пл}$ 94...95 °C		
Этанол	23	8±1
Изопропанол		6±1

Полученные данные по растворимости олигомера МК свидетельствуют, что он хорошо растворяется сложных эфирах, а также в ароматических соединениях, кетонах и намного хуже в спиртах.

Поскольку лактид-сырец в зависимости от метода получения, катализатора, параметров процесса, состава исходного сырья может быть различной степени чистоты, поэтому данные по растворимости этого полупродукта существенно различаются. Наблюдается хорошая растворимость лактида-сырца в этаноле и этилацетате. Кроме того, с увеличением степени чистоты лактида-сырца растворимость его значительно уменьшается в таких веществах как этилацетат, бутилацетат, этанол, хлорбензол. Лактид хорошо растворяется в эфирах, слабее в ароматических углеводородах и хуже в спиртах. D,L-лактид хорошо растворяется в бутилацетате.

Проведены исследования оценки влияния адсорбентов на процесс очистки лактида-сырца при перекристаллизации из различных растворителей в одну стадию (Таблица 11 – 13).

Таблица 11 – Данные перекристаллизации лактида-сырца ($t_{пл}$ 72 °С) из растворителей с использованием адсорбентов

Состав растворителя	Содержание МК, % масс.	$t_{пл}$, °С	Выход лактида, %
ЭА	2,3±0,2	87...91	39
ЭА-силикагель	1,5±0,2	91...94	45
ЭА-уголь	1,9±0,2	88...91	43
БА	1,0±0,1	81...86	51
БА-силикагель	0,5±0,1	90...94	70
БА-уголь	1,4±0,1	91...94	70

Использование силикагеля и активированного угля при перекристаллизации значительно способствует очистке лактида-сырца и позволяет повысить его температуру плавления, а максимальный выход лактида до 70 % наблюдается при использовании БА с адсорбентами. Данные ВЭЖХ свидетельствуют, что использование в этом процессе БА с силикагелем приводит к более низкой концентрации МК в лактиде (0,55 % масс).

Таблица 12 – Экспериментальные данные однократной перекристаллизации лактида-сырца

Растворитель	Содержание примесей в лактиде, % масс			$t_{пл}$, °С	Состав исходного лактида-сырца, % масс: МК - 66,4; мезо-лактид – 5,5; линейный димер МК– 6,0; $t_{пл}$ – 90 °С.
	МК	Мезо - лактид	Линейный димер МК		
ЭА-толуол	5,1±0,5	3,7±0,4	0,095	92...95,5	
ЭА-этанол	3,0±0,3	3,5±0,4	0,097	92,5...96,5	

При перекристаллизации лактида-сырца из смеси растворителей (Таблица 12) значительно снижается содержание в лактиде: олигомера – в 60, мезо-лактида почти в 2 раза. После однократной перекристаллизации наиболее чистый лактид получается при использовании смеси ЭА с этанолом.

Использование активированного угля по сравнению с силикагелем позволяет удалить большее количество мезо-лактида. В этом варианте также лучшим растворителем остается смесь ЭА с этанолом. Учитывая выход и чистоту лактида по $t_{пл}$ (Таблица 13), лучшие результаты дает также смесь ЭА с этанолом. Достаточно низкие значения выхода лактида объясняются использованием лактида-сырца низкого качества, с большим содержанием примесей.

Таблица 13 – Экспериментальные данные перекристаллизации лактида-сырца с адсорбентами

Растворители	Состав лактида, % масс.			t _{пл} , °С	Выход лактида, %
	МК	Мезо-лактид	Линейный димер		
Адсорбент – силикагель					
ЭА-толуол	11±1	2,2±0,2	0,1	95...97	18
ЭА-этанол	5,0±0,5	1,6±0,2	0,1	89...93	65
ЭА-БА	4,0±0,4	2±0,2	0,1	88...92	44
Адсорбент – уголь					
ЭА-толуол	11±1	1,4±0,1	0,1	88...93	33
ЭА-этанол	5,0±0,5	1,3±0,1	0,1	92 ...95	57
ЭА-БА	13±1	1,3±0,1	0,1	97...98	32

Состав исходного лактида-сырца, % масс.: МК 26,2; мезо-лактид – 6,6; линейный димер МК – 5,2; t_{пл} – 90 °С.

Использование смеси растворителей ЭА – этанол в присутствии адсорбентов - также позволяет снизить содержание МК в 7, мезо-лактида более чем в 5 и линейного димера МК в 60 раз. В отношении мезо-лактида активированный уголь является лучшим адсорбентом по сравнению с силикагелем. В этом варианте также лучшим растворителем остается смесь ЭА с этанолом.

При синтезе и очистке лактида-сырца образуются следующие отходы: растворители на стадии концентрирования раствора МК, маточные растворы после перекристаллизации. В целях совершенствования технологии очистки лактида-сырца исследована и разработана технология выделения лактида из маточных растворов и регенерации отходов. Лактид-сырец был выделен из маточного раствора двумя способами: 1) при дистилляции маточного раствора с выходом 61%, при этом также был регенерирован растворитель с выходом 33%; 2) максимально отгоняли растворитель (63%), а реакционную массу подвергали дальнейшей деполимеризации в присутствии оксида цинка до лактида, причем выход лактида-сырца составил 80%. Кроме того, регенерации подвергали растворители, полученные при АОВ (на примере гептана и тетрахлорметана) после стадии концентрирования раствора МК: было выделено 80... 92 % растворителей с чистотой выше 99%.

Заключение

1. Установлено, что АОВ позволяет сократить время концентрирования раствора МК для получения олигомера в 4...15 раз по сравнению с дистилляцией раствора МК, причем наиболее эффективными растворителями являются парафиновые углеводороды или их смеси с тетрахлорметаном.
2. Выявлено, что при деполимеризации олигомера МК после концентрирования с АОВ толуолом, хлорбензолом, бромбензолом, дихлорбензолом, тетрахлорметаном и их смесями характерно образование лактида-рацемата с невысокими выходами, а максимальные выходы L-лактида-сырца наблюдаются при деполимеризации олигомера после АОВ парафиновыми углеводородами.
3. Определено, что выход лактида-сырца зависит от качества используемого сырья, т. к. товарные растворы МК различных производителей содержат примеси, отличающиеся по составу и содержанию.
4. Получены новые данные по растворимости олигомера МК и лактида при различной температуре в ряде органических растворителях.
5. Предложена технология очистки лактида-сырца, основанная на комбинации способов: дистилляции лактида-сырца, удаление мезо-лактида путем обработки фракции водой и дальнейшей перекристаллизацией из смеси растворителей этилацетата и этанола. Отработана технология выделения лактида с высоким выходом из маточного раствора, регенерации растворителей из маточных растворов с различным сроком хранения и растворителей после стадии концентрирования раствора МК с АОВ.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Глотова В.Н. Концентрирование растворов молочной кислоты для получения лактида / В.Н. Глотова, В.Т. Новиков, А.В. Яркова, Т.Н. Иженбина, О.С. Гордеева // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – № 8. Ч. – 3. – С. 580 – 584 (0,5 п.л. / 0,3 п.л.).

2. Глотова В.Н. Очистка лактида методом перекристаллизации / В.Н. Глотова, М.К. Заманова, Т.Н. Иженбина, В.Т. Новиков // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2014. – Т.57. – № 11. – С. 63 – 65. (2,25 п.л. / 1,35 п.л.).
3. Глотова В.Н. Растворимость лактида и гликолида в органических растворителях / В.Н. Глотова, В.Т. Новиков, Т.Н. Иженбина, Н.Г. Титова // Ползуновский вестник. – 2014. – №3. – С. 145 – 147. (1,86 п.л. / 1,12 п.л.).
4. Glotova V.N. Simultaneous HPLC-UV determination of lactic acid, glycolic acid, glycolide, lactide and ethyl acetate in the monomers for producing biodegradable polymers / М.К. Zamanova, V.N. Glotova, T.N. Izhenbina, D.S. Krutas, V.T. Novikov // Procedia Chemistry. – 2014. – Т. 10. – С. 244 – 251 (0,81 п.л. / 0,16 п.л.).
5. Glotova V.N. Vacuum Effect on the Lactide Yield / Anna V. Yarkova, Viktor T. Novikov, Valentina N. Glotova, Alexandr A. Shkarin, Yana S. Borovikova // Procedia Chemistry. – 2015. Т. 15. – С. 301 – 307. (0,7 п.л. / 0,3 п.л.).
6. Glotova V.N. Influence of conditions storage of lactide on its stability / V.N. Glotova, М.К. Zamanova, A.V.Yarkova, D.S. Krutas, Т.Н. Izhenbina, V.T. Novikov// Procedia Chemistry. – 2014. – Т. 10. – С. 252 – 257. (0,6 п.л. / 0,4 п.л.).

Тезисы докладов и другие публикации:

7. Глотова В.Н. Получение олигомеров молочной кислоты / В.Н. Глотова, А.Н. Мирошниченко, А.Л. Храмцова, В.Т. Новиков // Тез. докл. XI Международной конференции по химии и физико-химии олигомеров. – Черногловка: ИПХФ РАН. – 2013. – Т.2. – С. 233. (0,1 п.л. / 0,1 п.л.).
8. Глотова В.Н. Синтез лактида с использованием азеотропообразователей / А.Л. Храмцова, В.Н. Глотова, В.Т. Новиков // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды: тез. докл. III Всероссийской конференции с международным участием. – Чебоксары: Изд-во «Новое время». – 2013. – С. 259 – 260. (1,86 п.л. / 1,3 п.л.).

9. Глотова В.Н. Синтез гликолида / И.А Прохода, В.Н. Глотова, В.Т. Новиков // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды: тез. докл. III Всероссийской конференции с международным участием. – Чебоксары: Изд-во «Новое время». – 2013. – С. 228 – 229. (1,86 п.л. / 1,3 п.л.).
10. Глотова В.Н. Синтез и очистка лактида и гликолида / Т.Н. Иженбина, В. Н. Глотова, А. Л. Храмцова, И. А. Прохода, А.Е. Лукьянов// Тез. докл. научно-практической конференции с международным участием, Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций СПбГПУ. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та. – 2014. – Ч. 2. – С.187 – 189. (0,23 п.л. / 0,14 п.л.).
11. Глотова В.Н. Перекристаллизация лактида / Т.Н. Иженбина, В.Н. Глотова, М.К. Заманова // Химия и химическая технология в XXI веке: тез. докл. XV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени Л. П. Кулёва. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2014. – Т. 2. – С. 276 – 277. (1,86 п.л. / 0,93 п.л.).
12. Глотова В.Н. Растворимость лактида и гликолида / Титова Н.Г., Семёнов О.В., Иженбина Т.Н., Глотова В.Н., Новиков В.Т. //Тез. докл. XV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени Л. П. Кулёва. Химия и химическая технология в XXI веке. Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2014. – Т. 2. – С. 157 – 159. (1,86 п.л. / 0,93 п.л.).
13. Глотова В.Н. Сравнение методов получения олигомеров молочной кислоты / А.Л. Храмцова, В.Н. Глотова, А.А. Шкарин // Химия и химическая технология в XXI веке: тез. докл. XV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени Л. П. Кулёва. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2014. – Т. 2. – С. 306 – 307. (1,86 п.л. / 0,93 п.л.).
14. Глотова В.Н. Синтез гликолида / И.А. Прохода, В.Н. Глотова, Д.А. Смаглюк // Химия и химическая технология в XXI веке: тез. докл. XV Международной научно-практической конференции студентов и молодых

- ученых имени Л. П. Кулёва. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2014. – Т. 2. – С. 292 – 294. (1,86 п.л. / 0,93 п.л.).
15. Glotova V.N. Lactide polymerization / D.S. Krutas, V.N. Glotova // *Химия и химическая технология в XXI веке: тез. докл. XV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени Л. П. Кулёва.* – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2014. – Т. 2. – С. 225 – 227. (1,86 п.л. / 0,93 п.л.).
 16. Глотова В.Н. Синтез лактида / В.Н. Глотова, А.В. Яркова, Т.Н. Иженбина, О.С. Гордеева, Е.П. Фитерер, В.Т. Новиков // *Химия и химическая технология: достижения и перспективы. Химия и химическая технология: достижения и перспективы: тез. докл. Всероссийской конференции.* – Кемерово: Кузбассвузиздат. – 2012. – С.170 – 172. (1,86 п.л. / 0,93 п.л.).
 17. Glotova V.N. Obtaining of monomers from hydroxylcarboxylic acids for biodegradable polymers / A.V. Yarkova, V.N. Glotova, T.N. Izhenbina // *Химия и химическая технология в XXI веке: тез. докл. XIV Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием.* – Томск: ТПУ. – 2013. – Т. 2. – С. 304 – 305. (1,86 п.л. / 0,74 п.л.).
 18. Glotova V.N. Definition and identification impurities of in lactic acid solution / V.N. Glotova, A.V. Yarkova, O.S. Gordeeva // *Химия и химическая технология в XXI веке: тез. докл. XIV Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием.* – Томск: ТПУ. – 2013. – Т. 2. – С. 254 – 255. (1,86 п.л. / 1,3 п.л.).
 19. Глотова В.Н. Регенерация этилацетата и бутилацетата из маточника лактида / А.Л. Храмцова, И.А. Прохода, В.Н. Глотова // *Химия и химическая технология в XXI веке: тез. докл. XIV Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием.* – Томск: ТПУ. – 2013. – Т. 1. – С. 189 – 191. (1,86 п.л. / 1,12 п.л.).
 20. Глотова В.Н. Влияние условий реакции на выход лактида / А.Н. Мирошниченко, В.Н. Глотова // *Химия и химическая технология в XXI веке: тез. докл. XIV Всероссийской научно-практической конференции*

- студентов и молодых ученых с международным участием. – Томск: ТПУ. – 2013. – Т. 2. – С. 141 – 142. (1,86 п.л. / 1,3 п.л.).
21. Глотова В.Н. Синтез латида и гликолида для получения биоразлагаемых полимеров / А.Л. Храмцова, И.А. Прохода, В.Н. Глотова // Экология и безопасность в техносфере: проблемы и пути решения: сборник трудов всероссийской научно-практической конференции. – Томск: ТПУ, 2013. – С. 76 – 77. (1,86 п.л. / 0,93 п.л.).
 22. Глотова В.Н. Очистка лактида перекристаллизацией / А.Е. Лукьянов, В.Н. Глотова, Т.Н. Иженбина, В.Т. Новиков // Химия и химическое образование: Материалы 6-го Международного симпозиума. – Владивосток: Изд-во ДФВУ. – 2014. – С. 230 – 231. (1,86 п.л. / 0,93 п.л.).
 23. Глотова В.Н. Растворимость олигомера молочной кислоты / Н.Г. Титова, В.Н. Глотова, Т.Н. Иженбина // Химия и химическая технология в XXI веке: тез. докл. XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёв. – Томск: ТПУ. – 2015. – Т. 2 – С. 309–311. (1,86 п.л. / 0,93 п.л.).
 24. Глотова В.Н. Растворимость олигомера и циклического эфира молочной кислоты / В.А. Колегов, В.Н. Глотова, Т.Н. Иженбина // Химия и химическая технология в XXI веке: тез. докл. XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва. – Томск: ТПУ. – 2015. – Т. 2 – С. 345 – 346. (0,86 п.л. / 0,93 п.л.).
 25. Глотова В.Н. Очистка лактида-сырца методом перекристаллизации / Т.Н. Иженбина, В.Н. Глотова, В.И. Бакулева, М.К. Заманова // Химия и химическая технология в XXI веке: тез. докл. XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва. – Томск: ТПУ. – 2015. – Т. 2 – С. 278 – 280. (1,86 п.л. / 0,74 п.л.).

26. Глотова В.Н. Перекристаллизация лактида из смешанных растворителей / А.Е. Лукьянов, В.Н. Глотова, А.С. Григоровская, М.К. Заманова // Тез. докл. XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва. Химия и химическая технология в XXI веке. – Томск: ТПУ. – 2015. – Т. 2 – С. 291 – 293. (1,86 п.л. / 0,93 п.л.).
27. Глотова В.Н. Регенерация растворителей из маточного раствора / Н.Г. Титова, В.Н. Глотова, Т.Н. Иженбина, А.С. Григоровская // Химия и химическая технология в XXI веке: тез. докл. XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва. – Томск: ТПУ. – 2015. – Т. 2 – С. 311 – 313. (1,86 п.л. / 0,93 п.л.).
28. Глотова В.Н. Синтез полилактида методом азеотропной дистилляции / А.Е. Лукьянов, В.Н. Глотова, В.Т. Новиков // Олигомеры – 2015: тез. докл. V Международной конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров. – Волгоград: Изд-во ВолгГТУ. – 2015. – С. 52. (0,93 п.л. / 0,5 п.л.).