

МИРОВЫЕ ТЕНДЕНЦИИ КАТАЛИЗА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЛИКОЛИДА

Полимеры на основе гликолевой кислоты являются одними из самых востребованных представителей биоразлагаемых полиэфиров [1, 2]. Широкий интерес к данному классу полимеров как к биополимерам обусловлен его уникальными свойствами, такими как высокая биосовместимость и бирезорбируемость, а также хорошие механические свойства [3]. Биоразлагаемые полимеры находят применение в медицине в качестве носителей для доставки лекарств, имплантатов для фиксации костей и суставов, а также в качестве винтов, штифтов, хирургического шовного материала.

Наиболее предпочтительным и распространенным в промышленности способом получения высокомолекулярного полигликолида является полимеризация гликолида с раскрытием кольца под действием октоата олова в качестве инициатора. Несмотря на то, что октоат олова одобрен управлением по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов (FDA) в качестве пищевой добавки, токсичность соединений олова может быть препятствием для биомедицинских применений, и его использование остается под вопросом [4]. Данный инициатор является цитотоксичным, что является решающим недостатком, когда полимер приходится имплантировать в ткани, особенно чувствительные к интоксикации, такие как ткани головного мозга или нервной системы [1]. Актуальной проблемой в технологии биоразлагаемых полигидроксикислот является замена олово-содержащих инициаторов на безопасные с точки зрения токсичности инициаторы. В качестве таких инициаторов находят применение соединения магния, железа, цинка, циркония, лития и др. [5–7].

Полимеризация с раскрытием кольца лактонов и лактидов с использованием инициаторов на основе алкоксида лантаноида является относительно недавним открытием. Первый пример полимеризации лактона алкоксидными комплексами лантаноидов был описан в патенте DuPont [8]. При проведении полимеризации гликолида с использованием инициатора на основе алкоксидов лантаноидов образуются полимеры с относительно высокой молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением. Следует также отметить, что отрицательные побочные реакции, такие как образование макроциклов и переэтерификация при использовании инициаторов на осно-

ве алкоксидов лантаноидов отсутствуют.

В качестве замены оловосодержащих инициаторов для полимеризации гликолида могут быть использованы инициаторы на основе щелочноземельных металлов (Mg, Ca, Sr и Ba), которые являются биосовместимыми, нетоксичными и безвредными для жизни, вместе с тем относительно недороги [4]. В работе [6] авторами рассмотрена возможность использования перечисленных металлов в качестве альтернативы при разработке инициаторов для получения полигидроксикислот полимеризацией с раскрытием кольца циклических диэфиров.

Наряду с соединениями магния в качестве инициаторов полимеризации гликолида с раскрытием кольца применение находят соединения цинка [9]. Инициаторы полимеризации гликолида на основе магния и цинка свободны от процессов обрыва цепи и связанной с этим потери активности, в результате чего получают полигликолид с высокой молекулярной массой.

Известно, что соединения циркония в 10–20 раз менее токсичны, чем соединения олова, и их разрешено использовать в косметике и лекарствах [2]. В работе [8] в качестве катализатора полимеризации циклических эфиров используется С3-симметричный трис(фенолят)-алкоксид амин циркония (IV). В работе показано, что инициатор алкоксид циркония действует медленнее, чем октоат олова. Конверсия 96% достигается за 24 ч при использовании октоата олова, тогда как при использовании алкоксида циркония конверсия составляет всего 68% за тот же промежуток времени. Авторы [2] также показали эффективность инициатора на основе циркония. В работе был исследован процесс сополимеризации гликолида с лактидом и гликолида с ϵ -капролактоном в присутствии ацетилацетоната циркония (IV). Полученные полимеры характеризовались высокими молекулярными массами, а конверсия при этом была близка к 100%.

В работе [10] авторы исследовали влияние Ag-содержащих цеолитных катализаторов на процесс получения полигликолида. Также авторами была проведена оценка влияния содержания серебра на каталитические свойства Ag-содержащих цеолитных катализаторов. Наилучшие результаты были получены при содержании серебра в катализаторе 10 мас. %. Кроме этого, использование в качестве катализатора Ag-содержащих цеолитных систем позволило снизить температуру полимеризации с 210°C до 170°C. Таким образом, очевидно, что серебросодержащие цеолитные катализаторы являются весьма перспективными в процессах получения полигликолида.

Инициаторы на основе кальция также могут служить эффективной заменой оловосодержащих инициаторов при синтезе полиэфиров.

Среди изученных в работе [8] соединений кальция: оксид кальция, карбонат кальция, карбоксилат кальция и гидрид кальция, последний оказался наиболее эффективным. Полигликолид с высокой молекулярной массой был синтезирован с использованием ацетилацетоната кальция в качестве инициатора, но молекулярную массу полученных полимеров контролировать не удалось [11, 12].

Анализ литературы показал, что исследования по поиску эффективного инициатора для получения полигликолида биомедицинского назначения являются актуальными. Необходимо разработать такой инициатор, который бы проявлял высокую эффективность при полимеризации гликолида с раскрытием кольца и способствовал получению полигликолида высокой молекулярной массы, при этом не инициировал процессы деструкции и окисления полимера при его дальнейшей переработке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Study of Different Catalysts and Initiators in Bulk Copolymerization of d,l-Lactide and Glycolide / Rosario Mazarro, Leticia I. Cabezas, Antonio De Lucas, Ignacio Gracia, Juan F. Rodríguez // *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*. 2009. № 46. P. 1049–1059.
2. Maciej Bero, Piotr Dobrzyński, Janusz Kasperczyk. Application of zirconium (IV) acetylacetonate to the copolymerization of glycolide with ϵ -caprolactone and lactide // *Polymer Bulletin*. 1999. № 42. P. 131–139.
3. Engelberg I., Kohn J. Physico-mechanical properties of degradable polymers used in medical applications: a comparative study // *Biomaterials*. 1991. № 12. P. 292–304.
4. More about the polymerization of lactides in the presence of stannous octoate / G. Schwach, J. Coudane, R. Engel, M. Vert // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 1997. P. 3431–3440.
5. Dechy-Cabaret O., Martin-Vaca B., Bourissou D. Controlled ring-opening polymerization of lactide and glycolide // (2004) *Chemical Reviews*. 2004. P. 6147–6176.
6. Synthesis of biodegradable glycolide/L-lactide copolymers using iron compounds as initiators / P. Dobrzynski, J. Kasperczyk, H. Janeczek, M. Bero // *Polymer (Guildf)*. 2002. № 43. P. 2595–2601.
7. Leenslag J.W., Pennings A.J. Synthesis of high-molecular-weight poly(L-lactide) initiated with tin 2-ethylhexanoate // *Die Makromolekulare Chemie*. 1987. № 188. P. 1809–1814.
8. Controlled Synthesis of Biodegradable Polyesters / P. J. Dijkstra, Z. Zhong, W. M. Stevels, J. Feijen // *Biorelated Polymers*. 2001. P. 179–194.

9. Recent Developments in Metal-Catalyzed Ring-Opening Polymerization of Lactides and Glycolides: Preparation of Poly(lactides), Polyglycolide, and Poly(lactide-co-glycolide) / S. Dutta, W. C. Hung, B. H. Huang, C. C. Lin // *Advances in Polymer Science*. 2012. P. 219–284.

10. А. А. Горбунова, Д. Ю. Герман. Ag-содержащие цеолитные катализаторы процессов поликонденсации гликолевой кислот и полимеризации гликолида // Сборник материалов XX Международной научно-практической конференции имени профессора Л. П. Кулёва. Теоретические и прикладные аспекты физической и аналитической химии. С. 237–237.

11. W. W. K. Koo, R. C. Tsang. Mineral Requirements Of Low-Birth-Weight Infants // *Journal of the American College of Nutrition*. 1991. № 10. P. 474–482.

12. Synthesis, Characterization, and Hydrolytic Degradation of PLA-PEO-PLA Triblock Copolymers with LongPoly(L-lactic acid)Blocks / S. M. Li, I. Rashkov, J. L. Espartero, N. Manolova, M. Vert // *Macromolecules*. 1996. № 29. P. 57–63.

УДК 661.741.11

А.Р. Валеева, канд. техн. наук, ассист.;

А.Н. Грачев, д-р техн. наук, доц.;

К.Т. Толибхонова (КНИТУ, Казань, Российская Федерация)

ОБРАБОТКА ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ С ЦЕЛЬЮ УДАЛЕНИЯ ВОДЫ И ПОВЫШЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ

Термохимическая переработка растительной биомассы становится все более востребованной технологией. Одним из видов такой переработки является пиролиз. При условиях быстрого нагрева древесного сырья и быстрого отвода парогазовой смеси из зоны реакции, образуется жидкий продукт – пиролизная жидкость или бионефть. Данная жидкость тёмно-коричневого цвета с резким запахом копчения имеет сложный многокомпонентный состав [1]. Образованная в процессе термического разложения полимеров растительного происхождения смесь, может служить источником ценных компонентов [2]. Так же бионефть имеет большой потенциал использования его в качестве топливного сырья. Однако есть ряд существенных проблем, затрудняющих её использование. Первым недостатком является значительное содержание воды в ней, что приводит к расслоению жидкости в процессе хранения и уменьшению энергетической плотности. Вторым недостатком значительное содержание кислот что в может приво-