

**ВЛИЯНИЕ МОЩНОСТИ ОБЛУЧЕНИЯ НА ПОЛИКОНДЕНСАЦИЮ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ
В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО СИНТЕЗА**

¹А.О. Гусар, ¹Т.Ж. Газалиев, ¹Г.Я. Губа, ²А.А. Бакибаев

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.Я. Губа

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

²Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: anngsa@mail.ru

**INFLUENCE OF EXPOSURE TO POWER POLYCONDENSATION OF LACTIC ACID UNDER
MICROWAVE SYNTHESIS**

¹A.O. Gusar, ¹T.Zh. Gazaliev, ¹G.Ya. Guba, ²A.A. Bakibaev

Scientific adviser: assistant professor,

¹National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

²National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: anngsa@mail.ru

Abstract. Work is devoted to studying the effect of the irradiation power of lactic acid polycondensing (LA) under microwave irradiation (MI). The change of temperature LA sample under the influence of MI. It is found that with increasing MI power of 130 to 280W LA temperature was raised to 10 - 15°C, and at 280, 360, 500W is almost identical temperature of the samples and is 215°C. The process was carried out in a polycondensation LA multimodal reactor under vacuum by bubbling nitrogen at a power of 80, 130, 280, 360 and 500 watts. Based on ¹H NMR data and IR suggested that the 80 W mostly removed physically bound water molecules. At a power of 130 - 280 W, together with removal of water and MC MK polycondensation processes occur. LA polycondensation proceeds most effectively at 360 watts. That is, the condensation process depends not only on temperature but primarily power MI. The findings confirm the presence of "microwave effect" when the LA polycondensation under MI. It is shown that the presence of α -alanine in the reaction is two times faster than in the case of β -alanine.

Полимолочная кислота (ПМК) является наиболее универсальным материалом среди биоразлагаемых полимеров благодаря характерной им степени биологического разложения, биосовместимости, высокой механической прочности, высокой доступности возобновляемых источников сельского хозяйства [1].

К недостаткам синтеза ПМК следует отнести длительное время протекания реакции.

Олигомер молочной кислоты (ОМК) используется в качестве промежуточного соединения при синтезе полимолочной кислоты, а также в медицинских целях, в частности для доставки лекарств.

В последнее время МВО активно используется в синтезе биополимеров. Применение МВО позволяет существенно сократить время проведения реакций, увеличить выход и молекулярную массу продукта, разрабатывать экологически чистые методы синтеза биологически активных соединений [1].

Целью данного исследования является изучение влияния мощности облучения на полимеризацию МК в условиях МВО.

Дегидратацию/поликонденсацию МК проводили в мультимодальном реакторе в вакууме при барботировании азотом при мощностях 80, 130, 280, 360 и 500 Вт.

Синтезированные образцы исследовали ИК и ¹H ЯМР спектральными методами.

На рисунке 1 представлено изменение температуры образца МК в условиях МВО в зависимости от времени и мощности излучения. При повышении мощности МВО от 130 до 280 Вт температура повысилась только на 10 – 15°C. Температура образцов МК в условиях МВО при мощности 280, 360, 500 Вт практически одинакова и составляет 215°C.

На рисунке 2 представлены результаты потери веса 80% раствора МК в зависимости от времени и различной мощности в условиях МВО.

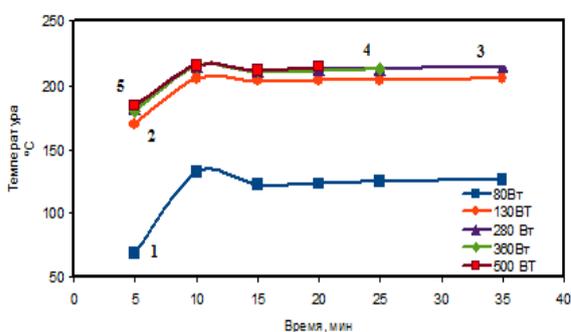


Рис. 1. Зависимость температуры образца молочной кислоты от времени в условиях МВО: 1 – 80 Вт; 2 – 130 Вт; 3 – 280 Вт; 4 – 360 Вт; 5 – 500 Вт

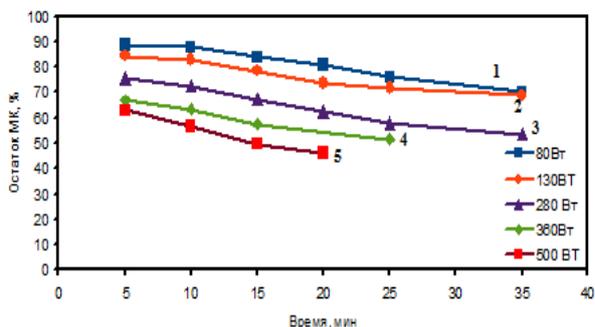


Рис. 2. Уменьшение веса МК после вакуумирования в условиях МВО: 1- 80 Вт, 2 - 130 Вт, 3 – 280 Вт, 4 – 360 Вт, 5 – 500 Вт

Хотя температура образца МК в случае облучения при 130 и 280 Вт отличается всего на 15°C, потери веса образцов МК существенно отличаются. В первые 5 минут дегидратации МК выделяется тах количество воды и МК, до 40%. При увеличении времени откачки процесс удаления воды замедляется.

Таблица 1

Химические сдвиги ¹H ЯМР олигомеров МК

Время нагрева, мин (мощность Вт)	Химический сдвиг, млн. д.				Степень превращения, % $\frac{I(CH)_{МК}}{I(CH)_{МК} + I(CH)_{ОМК}} \cdot 100\%$
	δ, м (С-Н) МК	δ, м (С-Н) ОМК	СН ₃ -групп олигомеров МК	ОН - групп МК	
35(80)	4,34-4,22	5,10-5,04	1,43-1,30	7,28	46
35(130)	4,40-4,28	5,21-5,08	1,40-1,56	6,47	64
35(280)	4,39-4,30	5,20-5,13	1,45-1,60	7,03	67
25(360)	4,35-4,32	5,14-5,04	1,45-1,60	6,75	83
15(500)	4,27-4,20	5,06-5,00	1,27-1,43	7,49	66

На основании данных ^1H ЯМР и ИК-спектроскопии высказано предположение, что при 80 Вт в основном удаляются молекулы физически связанной воды.

При мощности 130 – 280 Вт наряду с удалением воды и МК происходят процессы дегидратации/полимеризации МК.

Поликонденсация МК протекает наиболее эффективно при 360 Вт. То есть, процесс поликонденсации определяется не только температурой, а в первую очередь мощностью МВО. При этом можно однозначно говорить о присутствии «микроволнового эффекта» при дегидратации МК в условиях МВО.

Полученные при МВО при 280 Вт олигомеры МК подвергали полимеризации в присутствии катализаторов (см. таблица 2). При полимеризации МК в условиях обычного нагрева реакция протекает в течении нескольких часов [1]. Проведение реакций в условиях МВО позволяет снизить время реакции до нескольких минут.

Установлено, что при использовании в качестве катализатора полимеризации аланина существенную роль имеет строение изомера. В присутствии α -аланина реакция протекает в два раза быстрее, чем в случае β -аланина.

Таблица 2

Условия синтеза и физико-химические свойства ОМК

№ п/п	Катализатор/ инициатор	МК/К/С	Условия реакции		M, [Da]
			W, Вт	Время, мин	
1	α -аланин /трет-бутиловый спирт	1000 : 3:3	130	10	2808
2	β -аланин /трет-бутиловый спирт	1000 : 3:3	130	10	1294

МК – молочная кислота.

МК/К/С – соотношение МК: катализатора: сокатализатора в массовых частях

Таким образом, нами изучен процесс поликонденсации МК в условиях МВО. Полученные данные позволят выбирать оптимальные условия синтеза олигомеров МК для их дальнейшей полимеризации в условиях МВО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bakibaev A.A., Guba G.Ya. and at. Polymerization of Lactic Acid Using Microwave and Conventional Heating // Procedia Chemistry. – 2015. – V.15. – P.97–102.