

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛИГОМЕРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ В УСЛОВИЯХ
МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ**

А.О. Гусар¹, И.Р. Долгов¹, В.Е. Харитонов²

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.Я. Губа¹, профессор, д.х.н. А.А.Бакибаев²

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

²Национальный исследовательский Томский государственный университет

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

E-mail: aog14@tpu.ru

POLYMERIZATION OF LACTIC ACID OLIGOMERS UNDER MICROWAVE IRRADIATION

A.O.Gusar¹, I. R. Dolgov¹, V. E. Kharitonov²

Scientific Supervisor: assistant professor, PhD in Chemistry G.Ya. Guba¹, Prof., Dr. A.A. Bakibaev²

¹National Research Tomsk Polytechnic University

²National Research Tomsk State University

Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: aog14@tpu.ru

Abstract. First studied the effect of the power and time for the polymerization of lactic acid oligomers (OLA) in the presence of catalysts D,L- α -alanine (α -Ala), D,L- β -alanine (β -Ala), D, L- β -phenyl- α -alanine (β -Phe- α -Ala), aminoacetic acid (Gly) and toluenesulfonic acid (TSA). It is found that the catalytic activity is studied at amino acid 280 W power varies among: β -Phe- α -Ala > Gly > α -Ala > β -Ala. A more effective catalyst is tert-butyl alcohol (t-BS.) compared with benzyl alcohol (BzS). Polymerization of OLA in the presence of TSA at a noticeable rate occurs already at 130 watts. Adding an electron-donor molecules (water, DMSO, benzyl alcohol) to TSA results in lower molecular weight PLA. It is suggested that the presence of so-called "microwave effect" when OLA polymerization in the presence of alanine and TSA, i.e at the same temperature (215 ° C) and the time at different powers (280, 360 W) OLA polymerization proceeds at different rates.

Введение. В последние годы возрос интерес к исследованиям, связанным с поиском и созданием новых энерго- и ресурсосберегающих технологий. Применение микроволнового облучения (МВО) позволяет существенно сократить время проведения реакций с часов до минут, увеличить выход и молекулярную массу продукта, уменьшить полидисперсность полимеров, разрабатывать ресурсоэффективные и экологически чистые методы синтеза биологически активных соединений [1].

Полимолочная кислота (ПМК) часто используется в биомедицинской и фармацевтической промышленности, в которых она применяется для контролируемой доставки лекарств, тканевой инженерии, заживления ран и т.д. [2]. Синтез ПМК представляет собой многоэтапный процесс, который является энерго- и ресурсозатратным [3]. В качестве катализатора полимеризации в основном используют октаноат олова [3], однако для применения в медицине и фармакологии присутствие примесей металлов не желательно [2]. Целью данного исследования является изучение процессов полимеризации OLA в присутствии аминокислот и TSA в условиях МВО.

Результаты и обсуждения. Полимеризацию молочной кислоты (МК) проводили в мультимодальном реакторе в вакууме при барботировании азотом при мощностях 130, 280, 360 Вт.

Полимеризацию ПМК в условиях микроволнового облучения проводили по общей схеме, приведенной на рис. 1.

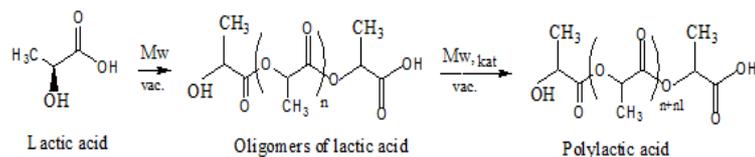


Рис.1 Синтез полимолочной кислоты

20 г OLA загружали в стеклянную термостойкую колбу 100 мл. и добавляли катализаторы в количестве 0.3 %, совместно с инициаторами t-BS, BzS. Затем колбу помещали в микроволновой реактор и барботировали азотом (p=200 мм.рт.ст.) при различных мощностях.

На рис.2. представлены кинетические кривые реакции полимеризации OLA в присутствии α -Ala. Наблюдается линейная зависимость увеличения роста цепи OLA. Из приведенных данных следует, что при использовании в качестве инициатора t-BS скорость полимеризации в 2 раза больше, о чем можно судить по изменению молекулярного веса. Следует отметить, что в отсутствие инициатора полимеризация OLA практически не протекает [4]. Установлено, что каталитическая активность исследованных аминокислот при мощности 280 Вт изменяется в ряду: β -Phe- α -Ala > Gly > α -Ala > β -Ala, при этом оптимальное количество катализатора составляет 0,3 масс.%. Следует отметить, что при использовании в качестве катализатора полимеризации OLA β -Phe- α -Ala и Gly со временем наблюдается деструкция полимера, о чем свидетельствует уменьшение молекулярного веса (рис. 3). Разрушение полимера в присутствии β -Phe- α -Ala происходит при мощности 360 Вт.

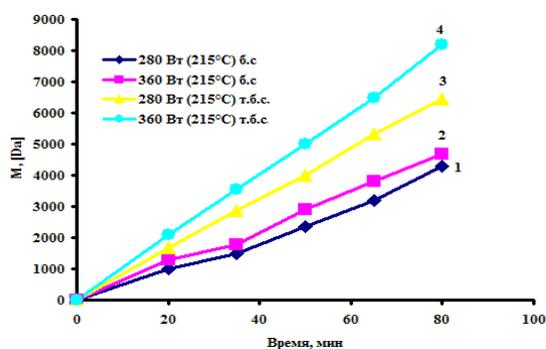


Рис. 2. Кинетика реакции полимеризации OMK в присутствии 0,3 масс.% катализатора: α -Ala /Bz(1:1) при 280 Вт(1),360 Вт(2); α -Ala /t-BS(1:1) при 280 Вт(3),360 Вт(4)

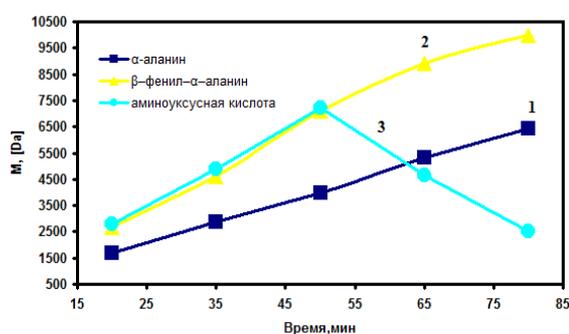


Рис. 3. Влияние времени проведения реакции на молекулярный вес ПМК при МВО 280 Вт: 1 – α -Ala /t-BS; 2 – β -Phe- α -Ala/t-BS; 3 – Gly/t-BS

Можно предположить, что в данном процессе присутствует так называемый, «микроволновый эффект», т. е. при одинаковой температуре и времени в реакционном пространстве при 280 и 360 Вт превращение OLA в полимер больше в случае облучения при 360 Вт.

Кинетические кривые полимеризации OLA в присутствии TSA представлены на рис.4.

При увеличении времени полимеризации наблюдается повышение молекулярной массы ПМК. Однако молекулярная масса ПМК растет неравномерно. При проведении реакции до 15 минут наблюдается слабый рост цепи OLA, образуются низкомолекулярные олигомеры. В области от 15 до 30

минут происходит резкое возрастание молекулярной массы полимера и, затем происходит рост цепи по линейной зависимости. Оптимальная концентрация TSA находится в пределах 0,3–0,4% (рис.5).

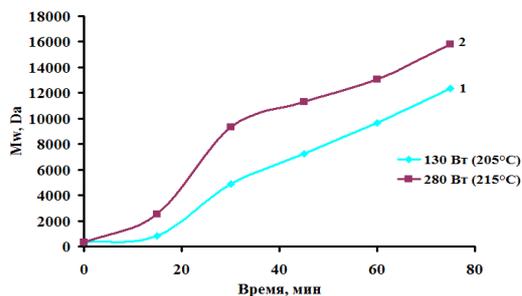


Рис. 4. Зависимость молекулярной массы образца ПМК от времени в условиях МВО: 1 – 130 Вт; 2 – 280 Вт (TSA 0,3 % масс)

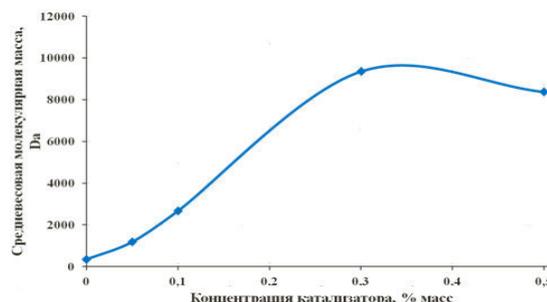


Рис.5. Зависимость средневесовой молекулярной массы образца ПМК от концентрации катализатора в условиях МВО

Физико-химические свойства синтезированных образцов представлены в табл.1. Синтезированные образцы обладают высокой оптической чистотой

Таблица 1

Условия синтеза и физико-химические свойства синтезированных образцов ОМК

Катализатор	Мощность, Вт	t, С	Время реакции, мин	T пл., С	Степень превращения	Mw, Da	$\frac{[\alpha]^*}{\text{дм} \cdot \text{г/см}^3}$
α -Ala	360	215	80	170	0,93	8200	-157
β -Phe- α -Ala	280		80	179	0,95	10000	-157
Gly	360		50	163	0,96	8000	-158
TCK	280		35	181	0,94	9350	-157
без kat	280		160	120	0,95	3800	-155
без kat	360		60	109	0,94	1850	-156

Таким образом, нами впервые исследована кинетика полимеризации OLA в присутствии аминокислот и TSA в условиях МВО. Высказано предположение о наличии так называемого «микроволнового эффекта». Полученные данные позволяют выбирать оптимальные условия синтеза ОМК в присутствии аминокислот и TSA в условиях МВО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Giachi G., Frediani M., Rosi L. and Frediani P., Synthesis and Processing of Biodegradable and Bio-Based Polymers by Microwave Irradiation. Microwave Heating ed. by Dr. Usha Chandra, Florence. – 2011. – P. 181–206.
2. Astrid J.R. Lasprilla, Guillermo A.R. Martinez, Betânia H. Lunelli, André L. Jardim, Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices –A review, Biotechnology Advances. – 2012. – Vol. 30. – P. 321–328.
3. Masutani K. and Kimura Y., PLA Synthesis. From the Monomer to the Polymer, in Poly (lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications. Polymer Chemistry Series. – 2014. – Vol. 12. – P. 1–36.
4. Bakibaev A.A., Guba G.Ya. and at. Polymerization of Lactic Acid Using Microwave and Conventional Heating. Procedia Chemistry. – 2015. – Vol. 15. – P. 97 – 102.