

**СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ С КАПРОЛАКТАМОМ И БЕТУЛИНОМ В  
УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ**

В.А. Попова<sup>1</sup>, А.А. Бакибаев<sup>2</sup>, И.Р. Долгов<sup>1</sup>, Д.К. Джампеисов<sup>1</sup>

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

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: [valentina\\_popova.93@mail.ru](mailto:valentina_popova.93@mail.ru)

**SYNTHESIS OF COPOLYMERS OF LACTIC ACID WITH CAPROLACTAM AND BETULIN  
UNDER THE CONDITIONS OF MICROWAVE IRRADIATION**

V.A. Popova<sup>1</sup>, A.A. Bakibaev<sup>2</sup>, I.R. Dolgov<sup>2</sup>, D.K. Dzhampeisov<sup>2</sup>

Scientific Supervisor: Docent., Candidate of Chemical Sciences. G.A. Guba

Tomsk Polytechnic University<sup>1</sup>, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

Tomsk State University<sup>2</sup>, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [valentina\\_popova.93@mail.ru](mailto:valentina_popova.93@mail.ru)

***Abstract.** In this research was investigated the processes of copolymerization of lactic acid with caprolactam and betulin under the conditions of Microwave Irradiation (MWI).*

*As a result of this work were determined that the copolymerization of lactic acid with betulin under the conditions of MWI leads to the formation of a product which has high solubility in toluene. Interaction of lactic acid with caprolactam under the conditions of MWI results to the formation of copolymer, which has the properties that are typical for poly(lactide)s as well as for caprolactam.*

Биоразлагаемые полимеры широко используются для контролируемой доставки лекарств, а также в качестве материала для имплантатов, тканевой инженерии и т.д. Использование полимолочной кислоты (ПМК) и ее сополимеров обусловлено, в первую очередь, такими уникальными свойствами, как превосходная биосовместимость и биологическая разлагаемость [1, 2].

Сополимеры капролактама и L-лактида имеют большую скорость деградации, хорошую проницаемость при доставке лекарств, обладают высокими термическими и механическими свойствами, и, следовательно, повышенной способностью к переработке. Недостатком является длительное время синтеза вышеуказанных сополимеров [1, 3].

В настоящее время исследования в области микроволнового синтеза органических соединений являются актуальными. Связано это с многократным сокращением времени протекания химической реакции (десятки, сотни, тысячи раз). Кроме того, микроволновой синтез является одной из основных тем в «зеленой химии» и дает преимущества по сравнению с обычным тепловым нагревом, поскольку позволяет исключить использование растворителей [4].

Целью настоящей работы является исследование процессов сополимеризации молочной кислоты (МК) с капролактамом (КП) и бетулином (БТ) в условиях микроволнового облучения (МВО).

Для сополимеризации олигомеров МК с бетулином и капролактамом в качестве катализатора использовали октоат олова, а в качестве сокатализатора – изоамиловый спирт. Реакцию проводили в мультимодальном реакторе в вакууме при барботировании азотом. Молекулярную массу сополимеров определяли методом вискозиметрии, при помощи капиллярного вискозиметра Убеллоде [5].

В таблице 1 представлены условия синтеза и молекулярная масса сополимеров ПМК с бетулином и капролактамом.

Таблица 1

Условия синтеза и физико-химические свойства сополимеров

№ п/п	Сополимер	Массовое соотношение исходных компонентов	Массовое соотношение СП/К/С	Условия реакции		Среднемасс. молекулярная масса M, [Da]
				Время, мин.	Мощность, W, Вт	
1	МК/КП	90/10	1000:3:3	10	200	1200
2	МК/КП	90/30	1000:3:3	15	280	1600
3	МК/КП	90/30	1000:3:3	20	360	4100
4	МК/БТ	90/10	1000:3:3	10	200	1000

МК – молочная кислота, СП – смесь олигомера МК и КП или смесь олигомера МК и БТ, К – катализатор, С – сокатализатор, СП/К/С – соотношение СП, катализатора и сокатализатора в массовых частях.

Из данных таблицы 1 можно сделать вывод, что реакция сополимеризации МК и КП более эффективно протекает при повышении мощности излучения.

В ИК-спектрах сополимера ПМК с капролактамом наблюдаются полосы поглощения C=O, характерные как для капролактама (1635 см<sup>-1</sup>), так и для ПМК (1745 см<sup>-1</sup>).

На основании данных <sup>1</sup>H ЯМР и ИК-спектроскопии предложена следующая схема реакции:

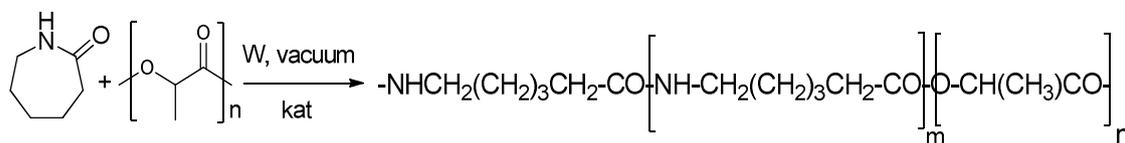


Рис. 1. Схема реакции сополимеризации МК и КП

В снятом <sup>1</sup>H ЯМР спектре сополимера ПМК с бетулином наблюдаются химические сдвиги в области 7–8 м.д., которые обусловлены гидроксильными группами бетулина. Сопоставление интенсивностей химических сдвигов -CH<sub>3</sub> и OH-групп бетулина показало, что они находятся в соотношении 1:54 (в исходном бетулине соотношение 1:9).

Синтезированное соединение бетулина с олигомером молочной кислоты полностью растворимо в толуоле при комнатной температуре, в то время как сам бетулин в данных условиях в толуоле не растворяется.

Полученные данные позволяют предположить, что реакция протекает по гидроксильным группам бетулина с образованием сополимера, представленного на рис. 2.

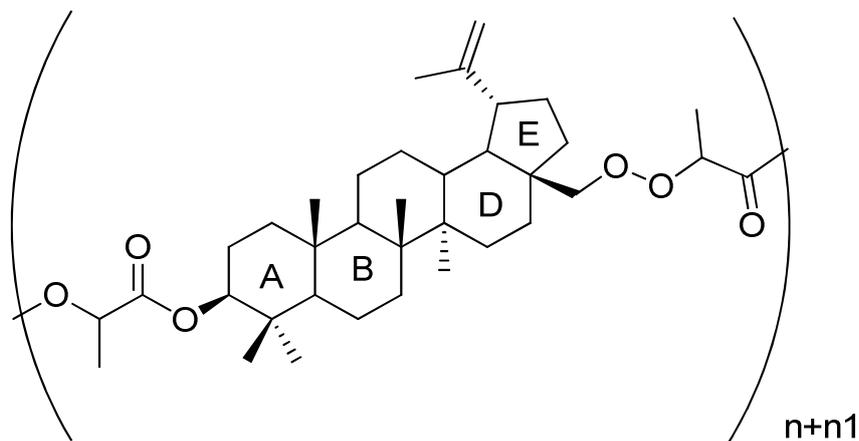


Рис. 2. Схема сополимера МК с бетулином

В результате проведенной работы установлено, что сополимеризация молочной кислоты с бетулином в условиях МВО приводит к образованию продукта, обладающего высокой растворимостью в толуоле. Реакция протекает по гидроксильным группам бетулина, что подтверждается результатами  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии. Взаимодействие молочной кислоты с капролактамом в условиях МВО приводит к образованию сополимера, обладающего свойствами, характерными как для полилактида, так и капролактама.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guarino V., Causa F., Taddei P., di Foggia M. (2014). Polylactic acid fibre-reinforced polycaprolactone scaffolds for bone tissue engineering. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, no. 29, pp. 3662–3670.
2. Фомин В.А. Состояние и направления развития работ по получению биоразлагаемых полимеров из молочной кислоты // *Пластические массы*. – 2012. – №3. – С.56–64.
3. Bakibaev A.A., Guba G.Ya. and at. Polymerization of Lactic Acid Using Microwave and Conventional Heating. *Procedia Chemistry* 15 ( 2015 ) pp. 97 – 102.
4. Frediani M., Giachi G., Rosi L., Frediani P. (2014). Synthesis and processing of biodegradable and bio-based polymers by microwave irradiation Microwave Heating. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, no. 29 pp 55–65.
5. Бондалетова Л.И., Сутягин В.М. Вискозиметрический метод определения молекулярной массы: Методическое пособие по выполнению лабораторных работ по курсу «Химия и физика высокомолекулярных соединений» для студентов направления 550800, специальности 250500 – Томск: Изд. ТПУ, 2003. – 12 с.