

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ *l*-ЛАКТИДА С ϵ -КАПРОЛАКТАМОМ И ИХ ИДЕНТИФИКАЦИЯ

Д. С. Салей, В. В. Ботвин

Научный руководитель: д.х.н., профессор кафедры ВМС и нефтехимии А. Г. Филимошкин

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: saley.dasha@mail.ru

SYNTHESIS OF COPOLYMERS OF *L*-LACTIDE WITH ϵ -CAPROLACTAM AND THEIR IDENTIFICATION

D.S. Saley, V.V. Botvin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A. G. Filimoshkin

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: saley.dasha@mail.ru

Abstract. Copolymers of *l*-lactide with ϵ -caprolactam were synthesized by ring-opening polymerization method. The maximal molecular weight was achieved in the case of joint use of $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ –lauryl alcohol as the “catalyst – co-catalyst” system. The copolymers were investigated by several methods, including gel-permeation chromatography and IR-spectroscopy.

Введение. В связи с ухудшением экологии и состояния здоровья населения, современной медицине для качественного лечения необходимы перспективные биосовместимые материалы с заданными функциональными свойствами. Среди таких материалов особый интерес представляют биоматериалы на полимерной основе. Улучшение свойств полимеров и создание более сложных структурных форм являются основными задачами химии и физики высокомолекулярных соединений. Полимеры должны обладать новыми функциональными и эксплуатационными свойствами, не оказывать токсическое воздействие на организм человека, а также быть биоразлагаемыми. Для модификации свойств полимерных материалов чаще всего используют процесс сополимеризации.

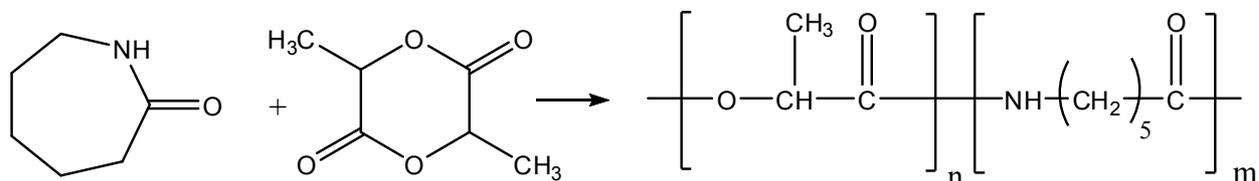
В настоящее время известно большое количество работ, посвященных получению и изучению свойств полимеров и сополимеров на основе лактида и гликолида, которые широко используются в медицине [1]. Особое значение имеет модификация свойств полилактида, в частности, азотсодержащими гетероциклическими соединениями для улучшения механических свойств. Однако таких работ пока крайне мало.

Целью данной работы является синтез сополимеров на основе *l*-лактида и ϵ -капролактама заданного состава методом полимеризации с раскрытием циклов и изучение их физико-химических свойств.

Материалы и методы исследования. В качестве исходных веществ для получения сополимера использовали товарный ϵ -капролактама (ϵ -КПЛ) (*Sigma-Aldrich, Германия*) и синтезированный нами *l*-лактид по следующей методике: рассчитанное количество 80%-ного водного раствора *l*-молочной кислоты (*Purac, Нидерланды*) помещали в выпарную колбу роторного испарителя для получения олигомеров на её основе. Синтез проводили при температуре 130–180 °С и давлении 500–100 мбар в

течение 5 часов. Для получения лактида-сырца по окончании синтеза к полученному олигомеру добавляли 1 масс.% оксида цинка, повышали температуру до 210 °С и понижали давление до 10–13 мбар. Лактид-сырец очищали трехкратной перекристаллизацией из этилацетата. Конечный продукт сушили в вакуум-сушильном шкафу в течение 7 часов при температуре 50 °С [2].

Синтез сополимеров проводили из расчета на 10 г мономеров при соотношении (масс.%) лактид : ϵ -КПЛ = 50 : 50 по схеме:



Проводили сначала два параллельных синтеза: ¹⁾ в присутствии Sn(Oct)₂ (система 1); ²⁾ в присутствии Sn(Oct)₂ и C₁₂H₂₅OH (система 2). К рассчитанному количеству мономеров добавляли 0,13 масс.% Sn(Oct)₂ и 0,17 масс. % C₁₂H₂₅OH и выдерживали в сушильном шкафу при температуре 170 °С в течение 24 часов. Затем проводили третий синтез ³⁾ в присутствии 0,13 масс.% Sn(Oct)₂ при температуре 180 °С в сушильном шкафу (система 3). Во всех трех системах в процессе синтеза наблюдали увеличение вязкости расплава. По окончании синтеза продукты реакции представляют собой воскоподобные вещества желто-оранжевого цвета, которые анализировали методами ИК-спектроскопии на спектрометре *Agilent Cary 630* (FTIR) и гель-проникающей хроматографии на жидкостном хроматографе *Agilent 1200* с рефрактометрическим детектором (элюент – хлороформ).

Результаты. По данным ГПХ определили среднемассовую (\overline{M}_w), среднечисловую (\overline{M}_n) молекулярные массы (ММ, г/моль) и степень полидисперсности (D) образцов (таблица 1).

Таблица 1

Молекулярные массы и молекулярно-массовые распределения образцов соолигомеров

l-лактида с ϵ -капролактамом в системах 1, 2 и 3

Система	\overline{M}_n	\overline{M}_w	D
1	1700	2600	1,52
2	1800	2900	1,57
3	1300	1900	1,53

Во всех трёх системах удалось получить образцы соолигомеров ϵ -КПЛ с *l*-лактидом. По результатам ГПХ продуктов синтеза всех трех систем видно, что ММ образцов имеют один порядок, а ММ сополимера, полученного в присутствии системы “Sn(Oct)₂ – лауриловый спирт”, (система 2) в полтора раза больше ММ сополимера, полученного в системе 3. Увеличение температуры (система 3) приводит к уменьшению ММ.

Химическую структуру сополимеров определяли методом ИК-спектроскопии в интервале волновых чисел 4000-400 см⁻¹. На рисунке 1 в качестве примера представлен ИК-спектр одного из образцов олигомера (система 2).

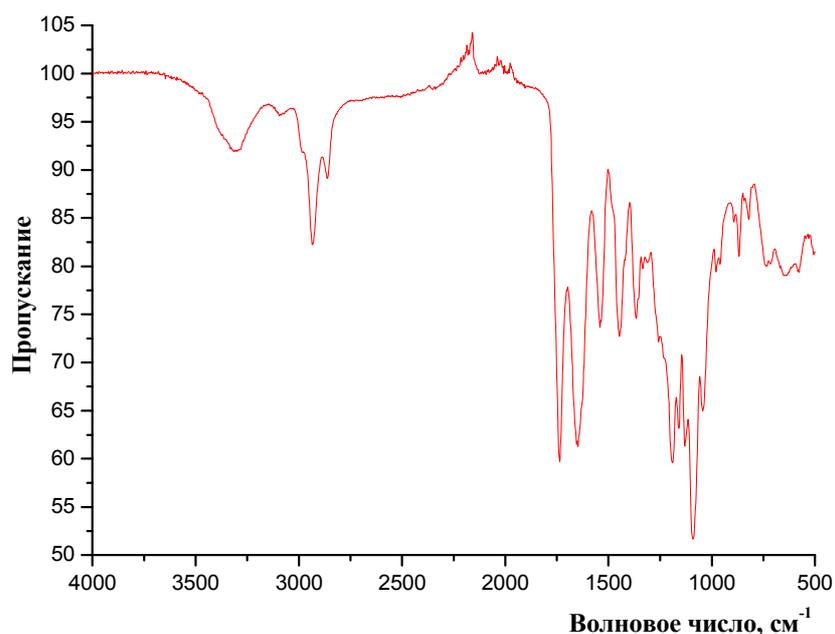


Рис.1. ИК-спектр олигомера (система 2)

ИК-спектр содержит характеристические полосы поглощения, соответствующие колебаниям следующих функциональных групп: $\nu(\text{NH}) = 3298 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{амид I}) = 1645 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{амид II}) = 1543 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{CH}_3) = 2981 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{CH}_2) = 2935 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{CH}) = 2860 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{C=O}) = 1735 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{C-O-C}) = 1131\text{--}1041 \text{ см}^{-1}$. ИК-спектр включает полосы поглощения, относящиеся как к повторяющимся полиамидным звеньям, так и полиэфирным звеньям полученного образца.

Выводы

1. Методом полимеризации с раскрытием цикла получена серия образцов олигомеров ϵ -капролактама и *l*-лактида. Характеристику продуктов провели методами ГПХ и ИК-спектроскопии.

2. Сополимер, полученный в присутствии октоата олова (катализатор) и лаурилового спирта в качестве сокатализатора при температуре 170 °С и длительности синтеза 24 часа, имеет большую молекулярную массу, чем сополимеры, полученные в других условиях.

Данное научное исследование выполнено при поддержке Программы «Научный фонд им. Д.И. Менделеева Томского государственного университета»

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Седуш Н.Г. Кинетика полимеризации лактида и гликолида, свойства и биомедицинские применения полученных полимеров : дис. ... д.х.н / Седуш Н.Г. – М., 2015. – 151 с.
2. Юрганов С. Л., В.В. Ботвин Влияние природы катализатора на процесс получения циклического диэфира молочной кислоты // Перспективы развития фундаментальных наук: Сборник научных трудов XII Междунар. Конференции студентов и аспирантов и молодых ученых. – Томск, 2016. – Т. 2. – С. 512–515.