

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГЛИКОЛИДА С РАЗЛИЧНЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ

М.Е. Сидельцев, А.Е. Лукьянов

Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, [sideltsev.max@yandex.ru](mailto:sideltsev.max@yandex.ru)

Биоразлагаемые алифатические полиэфиры, такие как полилактид и полигликолид, являются одними из наиболее часто используемых биорезорбируемых полимеров, т.к. данные соединения и их сополимеры, находят широкое применение в медицине для изготовления штифтов, матриц, скаффолдов, имплантатов, шовных материалов с контролируемым сроком резорбции, а также носителей лекарственных средств [1–3].

Второй областью применения биоразлагаемых полимеров является изготовления экологической упаковки и тары. Так как изделия из большинства промышленных полимеров, имеют очень длительный период (десятки и сотни лет) разложения в природных условиях. На их фоне выгодно отличаются биоразлагаемые полимеры, способные к быстрой деградации (компостированию) в условиях окружающей среды [2].

Один из основных способов получения полигликолида (ПГК) является полимеризация гликолида с раскрытием цикла в присутствии различных катализаторов (рис. 1) [4].

Поэтому представляло интерес исследовать активность некоторых катализаторов в этой реакции.

Гликолид был синтезирован деполимеризацией олигомера гликолевой кислоты в вакууме при высокой температуре. В свою очередь этот

олигомер был получен поликонденсацией водного раствора гликолевой кислоты.

В данной работе синтез полигликолида проводился путём полимеризации гликолида с различными катализаторами (таблица 1). Предварительно очищенный гликолид методом перекристаллизации, сушился под вакуумом и помещался в ампулу с катализатором (0,2 % масс), которую продували аргоном и после вакуумирования запаивали. Затем ампулы с образцами нагревались в течение 2 часов при температуре 190 °С и еще 30 минут при 230 °С, после синтеза ампулы охлаждали до комнатной температуры, содержимое ампул извлекали и анализировали.

В результате синтеза были получены образцы полигликолида тёмно-коричневого цвета. Для определения температур плавления и стеклования полигликолида была использована дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), результаты которой приведены в таблице 1.

Данные табл. 1 свидетельствуют, при использовании катализатора zsm-5/Cu получается полигликолид с более высокой  $T_{пл}$ , и следовательно этот полимер имеет более высокую молекулярную массу. Кроме того, надо отметить, что ДСК полимеров ( $SnCl_2$  и  $Sb_2O_3$ ) не показывают наличие остаточного гликолида.

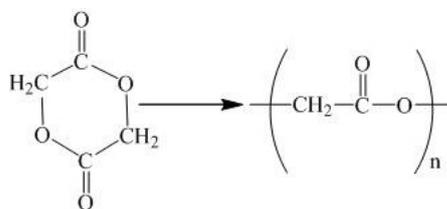


Рис. 1. Реакция полимеризации гликолида

Таблица 1. Результаты ДСК ПГК, полученных с различными катализаторами

Используемый катализатор	$T_{пл}$ ПГК, °С	$T_{крист}$ ПГК, °С
$SnCl_2$	223,5	169,1
$Sb_2O_3$	223,9	169,4
zsm-5/Cu	236,7	172,7

### Список литературы

1. S.J. Holland, B.J. Tighe. *Biodegradable polymers / Advances in Pharmaceutical Science.* – L.: Academic Press, 1992. – Vol.6. – P.101–164.
2. Кедик С.А. и др. Полимеры для систем до-

ставки лекарственных веществ пролонгированного действия (обзор). Полимеры и сополимеры молочной и гликолевой кислот // Разработка и регистрация лекарственных

- средств*, 2013.– Т.3.– №2.– С.18–32.
3. Nureddin Ashammakhi, Pentti Rokkanen. *Absorbable polyglycolide devices in trauma and bone surgery. Biomaterials*, 1997.– Vol.18.– P.3–9.
  4. Kohn F.E., Van Ommen J.G., Feijen J. *The mechanism of the ring-opening polymerization of lactide and glycolide // European polymer journal*, 1983.– Vol.19.– №12.– P.1081–1088.

## ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИ(МЕТ)АКРИЛОВЫХ СМОЛ

С.А. Тимерханов, А.А. Паламарчук, А.Д. Агеенков, П.Б. Дьяченко  
Научный руководитель – к.т.н., м.н.с. П.Б. Дьяченко

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева  
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, RHTUPOL@mail.ru

Для cemento- и асфальтобетонных дорожных и аэродромных покрытий, находящихся под совместным воздействием многократно повторяющихся транспортных нагрузок, природно-климатических и других факторов, характерным является быстрое разрушение верхнего слоя покрытия в виде шелушения различной глубины, раковин, выбоин, сколов и других дефектов, являющихся центрами дальнейшего стремительного распространения разрушений.

Ремонт таких дефектов необходимо проводить с использованием мелкозернистых композитов, при этом применение традиционных сухих цементных смесей для аварийных и плановых работ сильно ограничено из-за узкого температурного интервала применения (как правило, не ниже +5 °С) и низких скоростей набора прочности.

Наибольший интерес для разработки отвечающих современным требованиям ремонтных материалов представляют холоднотвердеющие высоконаполненные (более 80 мас.%) акриловые композиты, отверждающиеся под действием редокс-систем пероксид бензоила (ПБ) – N,N-диметиланилин (ДМА) в широком диапазоне температур [1, 2].

Коллективом авторов РХТУ им. Д.И. Менделеева успешно выполнен цикл исследований, посвященных разработке быстротвердеющих композитов для так называемого «ямочного» ремонта на основе мономерных акриловых связующих (метилметакрилата и продуктов его модификации) и смеси минеральных наполнителей, включающих зерна размером 5–10 мм [1, 2]. Однако увеличение содержания связующего в реакционной системе при уменьшении размера наполнителей (с 8–10 до 15–20 мас.%) и значительный экзотермический эффект, сопровожда-

ющий полимеризацию акриловых мономеров, приводят к большим термическим напряжениям (температура реакционной смеси при отверждении достигает 100 °С и более), обуславливающим появление микро- и макротрещин, которые отрицательно сказываются на физико-механических свойствах и долговечности отвержденных мелкозернистых материалов.

Одним из способов решения поставленной задачи является использование вместо мономерных акриловых связующих эпокси(мет)акриловых смол (ЭПМА) с реакционноспособными концевыми (мет)акриловыми группами.

Цель настоящей работы исследование влияния температуры (от минус 25 до +25 °С) и состава связующего на набор прочности высоконаполненными мелкозернистыми композитами на основе ЭПМА в присутствии иницирующей системы ПБ-ДМА. Прочность на сжатие ( $\sigma_{сж}$ , МПа) определяли по ГОСТ 10180 (пресс С040N Matest) и по ГОСТ 22690 (склерометр ОНИКС-2.4), сопоставление данных по градуировочным зависимостям [1, 2].

Понижение температуры отверждения приводит к закономерному увеличению времени потери текучести (начала схватывания) с 26 до 47 мин., при этом предельная  $\sigma_{сж}$  повышается более, чем на 30% с 8,6 до 11,4 МПа. Однако при повышении температуры образца до +25 °С, величина  $\sigma_{сж}$  приобретает значения, характерные для этой температуры.

Такая сильная температурная зависимость прочности на сжатие в исследованном интервале температур может быть обусловлена низкой температурой стеклования эпокси(мет)акриловой полимерной матрицы, формирующейся в присутствии ПБ-ДМА. В этом случае введение в состав связующего метилметакрилата (ММА),