

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ГЛИКОЛИДА, dl-ЛАКТИДА, ПРОПИЛЕНКАРБОНАТА И ε-КАПРОЛАКТОНА

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки науки РФ (Госзадание 3.4026.2011).

Разработаны условия синтеза сополимеров из сложных эфиров гликолевой кислоты (гликолида), dl-молочной кислоты (dl-лактида), пропиленкарбоната и ε-капролактона в качестве пластификатора. Изучен процесс полимеризации, подобраны условия проведения синтеза.

Ключевые слова: гликолид; dl-лактид; пропиленкарбонат; биополимеры.

Биополимеры на основе гликолевой кислоты с добавлением пластификаторов используются для получения гибких, прочных, биоразлагаемых шовных материалов, микрососудов, имплантатов и т.д. Распространенными пластифицирующими добавками, активно используемыми для получения сополимеров на основе гликолевой кислоты, является триметиленкарбонат и ε-капролактон [1–3]. Триметиленкарбонат получают из триметиленгликоля и диэтилкарбоната в присутствии трет-бутилата калия при заданных параметрах вакуума и температуры. К сожалению, в России нет промышленного производства ни триметиленкарбоната, ни исходных веществ для его синтеза. В связи с этим предложено выполнить синтез биополимеров на основе гликолида и dl-лактида с одним из гомологов триметиленкарбоната – пропиленкарбонатом, выпускаемым в России в промышленных масштабах.

Экспериментальная часть

Для получения сополимеров использованы гликолид, полученный из гликолевой кислоты, и dl-лактид, полученный из предварительно очищенной dl-молочной кислоты. Пропиленкарбонат производства Sigma Aldrich чистотой 99% был осушен с помощью молекулярных сит с ячейкой 3 Å и очищен путем перегонки. ε-капролактон производства Acros, заявленная чистота которого составляет 99%, также был очищен путем перегонки. В качестве катализатора использован октоат олова (II) фирмы Sigma Aldrich (США), чистота составляет 95%.

Синтез сополимеров на основе гликолида, dl-лактида, пропиленкарбоната проводили при по-

стоянной подаче азота в двугорлой колбе (50 мл), оснащенной термометром, обратным холодильником и мешалкой. Варьировали количество введенного в смесь пропиленкарбоната и ε-капролактона, время введения пропиленкарбоната в полимеризационную смесь и температуру полимеризации. Количество катализатора октоата олова (II) составляло 0,05 мас.%, в ряд образцов на стадии полимеризационной смеси вводили регулятор молекулярной массы – лауриловый спирт.

Исследование процесса полимеризации и определение температуры плавления готового сополимера производили методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе Netzsch Poemix DSC 401 при скорости нагрева 10 град./мин в атмосфере азота.

Волокнообразующие свойства проверяли путем формования нити с помощью двухнекового экструдера HAAKE Mini CTW.

Результаты и обсуждение

В работе использованы 2 типа смесей:

- 1) гликолид, dl-лактид, пропиленкарбонат;
- 2) гликолид, dl-лактид, ε-капролактон и пропиленкарбонат.

Выбор температуры полимеризации проведен на основании результатов, полученных методом дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 1, 2). Полимеризационную смесь загружали в алюминиевую кювету и запечатывали. При нагревании регистрировали теплоэффекты, протекающие в системе.

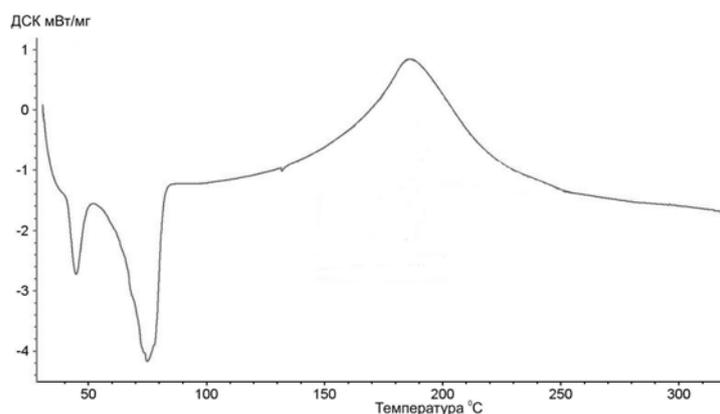


Рис. 1. ДСК-кривая смеси гликолида, dl-лактида, пропиленкарбоната при нагревании полимеризационной смеси до 300°C

На основании данных, полученных при нагревании полимеризационной смеси 1-го типа, установлено, что плавление смеси происходит в интервале 40–91°C, при полимеризации максимальный экзоэффект наблюдается при температуре 186,4°C. Оп-

тимальная температура полимеризации смеси данного состава 170–175°C.

При температуре 172°C проведена полимеризация образцов смеси гликолида, dl-лактида, пропиленкарбоната (табл. 1).

Таблица 1

Составы полимеризационной смеси для получения сополимеров типа 1 – поли(гликолид-dl-лактид-пропиленкарбонат)

№	Содержание в полимеризационной смеси, мас. %						Примечание
	Гликолид	dl-лактид	ε-капролактон	Пропиленкарбонат	Октоат олова	Лауриловый спирт	
1/89	79,2	4,1	0	16,7*	0,05	0	Пропиленкарбонат вводили сразу в реакционную смесь. Получен полимер бежевого цвета, однородный. Тпл = 195,7°C. Полимер формируется, но разрушается после остывания стренга
2/90	79,2	4,1	0	16,7	0,05	0	Пропиленкарбонат вводили в реакционную смесь в ходе синтеза. Получен полимер белого цвета, однородный. Тпл = 211,4°C Не формируется
3/94	79,2	4,1	0	16,7	0,05	0,8	Пропиленкарбонат вводили сразу в реакционную смесь. Получен полимер кремовый, однородный. Тпл = 200,5°C. Не формируется
4/95	79,2	4,1	0	16,7	0,05	0,8	Пропиленкарбонат вводили в реакционную смесь в ходе синтеза. Получен полимер белый, рассыпчатый. Тпл = 205,8°C. Не формируется

Примечание. * – 20% от массы мономеров.

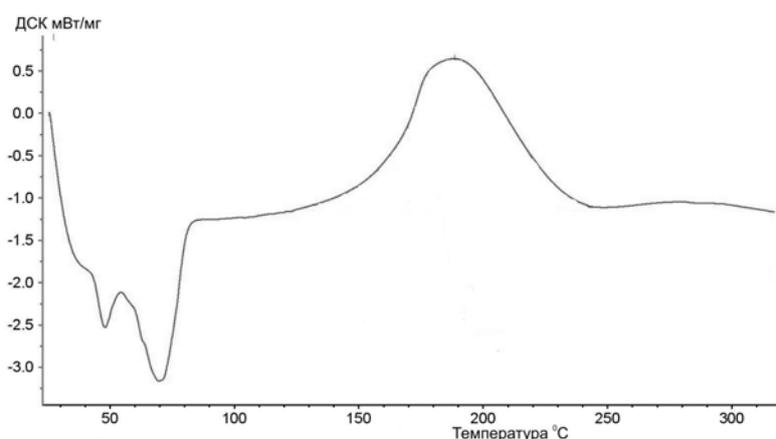


Рис. 2. ДСК-кривая смеси гликолида, dl-лактида, ε-капролактона, пропиленкарбоната при нагревании полимеризационной смеси до 300°C

Данные ДСК-кривых смеси гликолид, dl-лактида, ε-капролактона, пропиленкарбоната (рис. 2) позволили установить, что при некотором изменении поведение смесей 1-го и 2-го типов близки. Максимальный экзоэффект

регистрируется при температуре 188,5°C, что также позволяет выбрать температуру полимеризации в диапазоне 170–175°C, предпочтительно 172°C. Для данного типа смеси получены образцы, представленные в табл. 2.

Составы полимеризационной смеси для получения сополимеров
 типа 1 – поли(гликолид-dl-лактид-ε-капролактон-пропиленкарбонат)

№	Содержание в полимеризационной смеси, мас.%						Примечание
	Гликолид	dl-лактид	ε-капролактон	Пропиленкарбонат	Октоат олова	Лауриловый спирт	
5/92	65,8	3,3	14,2*	16,7**	0,05	0	Пропиленкарбонат вводили сразу в реакционную смесь. Полимер бежевого цвета, однородный. Тпл = 201,4°C. Экструзия полимера проведена при температуре 205°C. При уменьшении содержания ε-капролактона полимер не формируется
6/93	65,8	3,3	14,2	16,7	0,05	0	Пропиленкарбонат вводили в реакционную смесь в ходе синтеза. Полимер белого цвета, рассыпчатый. Тпл = 200,6°C. Не формируется
7/97	65,8	3,3	14,2	16,7	0,05	0,8	Пропиленкарбонат вводили сразу в реакционную смесь. Полимер кремового цвета, однородный. Тпл = 195,6°C. Не формируется
8/98	65,8	3,3	14,2	16,7	0,05	0,8	Пропиленкарбонат вводили в реакционную смесь в ходе синтеза. Полимер молочного цвета, однородный. Тпл=201,1 °C. Не формируется

Примечание. * – 17% от массы мономеров. ** – 20% от массы мономеров.

Для моноспиртов (например, метиловый, этиловый, пропиловый спирты, бутиловые спирты, амиловый спирт, гексил, гептил, октил, нонил, децил, лауриловый, додециловый спирты и т.д.), используемых в качестве инициатора полимеризации биополимеров, предпочтительны концентрации инициатора 0,2–1,0 мол.%. Для многоатомных спиртов (например, этиленгликоль, пропиленгликоль, бутандиол-1, 4, диэтиленгликоль, дипропиленгликоль, глицерин, триметилолпропан, триметиленгликоль, тетраметиленгликоль и т.д.) содержание в смеси мономеров должно быть менее 0,6–0,4 мол.%. Из всех спиртов, которые можно использовать в практике, предпочтительно использовать насыщенные алифатические одноатомные спирты, наиболее часто используется лауриловый спирт.

Для определения роли инициатора (регулятор молекулярной массы) – лаурилового спирта – были проведены эксперименты как с присутствием инициатора, так и без него. Так, при получении образцов поли(гликолид-dl-лактид-пропиленкарбонат) № 3 и № 4, а также образцов поли(гликолид-dl-лактид-ε-капролактон-пропиленкарбонат) № 7 и № 8 добавлен лауриловый спирт 1 мол.% (или 0,8 мас. %). Эксперимент показал, что введение лаурилового спирта в полимеризационную смесь никак не сказывается

на молекулярной массе сополимеров и, соответственно, на их формуемости в изделия в дальнейшем.

Исследование влияния времени введения пропиленкарбоната в объем полимеризационной смеси показал, что введение поликарбоната на стадии плавления мономеров ухудшает свойства полимерной системы (образец № 2, 4, 6, 8).

Среди полученных образцов сополимеров образец № 5 – поли(гликолид-dl-лактид-ε-капролактон-пропиленкарбонат) состава: гликолид 65,8 мас.%, dl-лактид 3,3 мас.%, ε-капролактон 14,2 мас.%, пропиленкарбонат 16,7 мас.%. Из данного полимера был сформирован стренг, подверженный ориентационному вытягиванию и получению монофиламентной нити из него. Образец нити направлен на исследование биодеградации.

Таким образом, исследования показали, что при получении сополимеров на основе гликолевой кислоты возможно проведение замены триметиленкарбоната на гомолог пропиленкарбонат. В то же время такой полимер имеет способность к формованию только при введении в состав полимера дополнительно ε-капролактона до 20 мас.% от массы мономерной смеси гликолида и dl-лактида. При введении меньшего количества ε-капролактона полимер теряет свойство формования в изделия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Diaz-Celorio E., Franco L., Rodriguez-Galan A., Puiggali J. Synthesis of glycolide/trimethylene carbonate copolymers: Influence of microstructure on properties // *European Polymer Journal*. 2012. Vol. 48. P. 60–73.
2. Widjaja L.K., Kong J.F., Chattopadhyay S. Triblock copolymers of ε-caprolactone, trimethylene carbonate, and L-lactide: Effects of using random copolymer as hard-block // *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. 2012. № 6. P. 80–88.
3. Hu Y., Zhu Synthesis K.J. Characterization and degradation of poly(2,2-dimethyltrimethylene carbonate-co-ε-caprolactone-co-glycolide) // *Polymer Degradation and Stability*. 2004. Vol. 85. P. 705–712.

Статья представлена научной редакцией «Химия» 9 сентября 2013 г.