

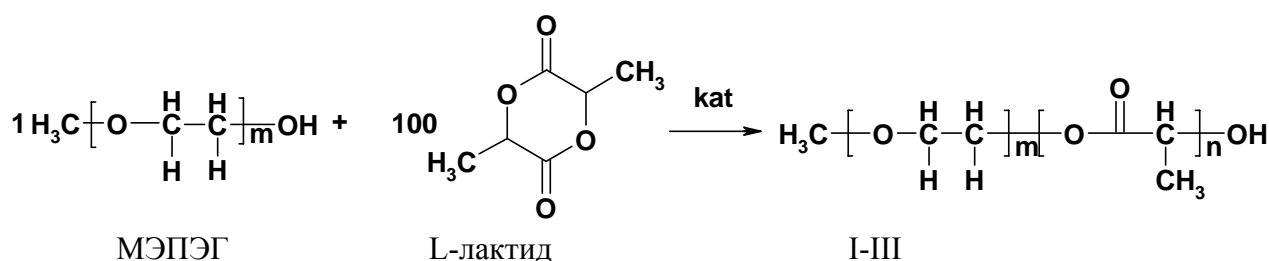
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДИБЛОКСОПОЛИЛАКТИДОВ*

В.Т. СЮБАЕВА, В.В. ИСТРАТОВ, А.А. КОРЛЮКОВ

(Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина,
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН)

В данной работе диблоксополилактиды получали полимеризацией L-лактида в присутствии метилового эфира полиэти-

ленгликоля (МЭПЭГ) (схема 1, где $m=7$, $n=94$ (I); $m=12$, $n=51$ (II); $m=16$, $n=86$ (III); $kat - Sn[OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9]_2$).



L-лактид (98%, производства фирмы Aldrich), метиловый эфир олигоэтиленгликоля (производства фирмы Aldrich), 2-этиленгексаноат олова (II) (95%, производства фирмы Aldrich) использовали без предварительной очистки. Тoluол осушали от следов влаги с помощью металлического натрия по методике [1].

Синтез сополимеров проводили по следующей методике: в заполненную аргоном круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капилляром для ввода инертного газа, загружали смесь: 3,55 г ($2,46 \cdot 10^{-2}$ моль) L-лактида и $8,61 \cdot 10^{-2}$ г ($2,46 \cdot 10^{-4}$ моль) МЭПЭГ с $M=350$ г/моль, после чего нагревали до плавления, добавляли катализатор – 2-этиленгексаноат олова (0,01% моль от общего количества сомономеров), растворен-

ный в 3 мл толуола. Реакционную массу перемешивали в течение 8 часов в инертной атмосфере при 130°C . После охлаждения реакцию массу растворяли в 20 мл хлороформа и высаждали в 500 мл метанола. Выпавший в осадок полимер I отфильтровывали, высушивали в вакууме ($9,81 \cdot 10^{-8}$ Pa) при 80°C в течение 48 часов.

Аналогично получали сополимеры II с МЭПЭГ $M=550$ г/моль и III с МЭПЭГ $M=750$ г/моль.

ИК-спектры с образцов сополимеров в растворе хлороформа снимали на ИК-спектрофотометре Spekord M80 в области $4000-400\text{cm}^{-1}$ в кюветках КВг.

ЯМР-спектры сополимеров в растворе CDCl_3 снимали на ЯМР-спектрометре WP200-SJ (США) при рабочей частоте 300 МГц.

* Работа выполнена под руководством проф., докт. хим. наук Б.А. Измайлова.

Гельпроникающая хроматография сополимеров была выполнена на хроматографе Waters 150, элюент – ТГФ (1 мл/мин), колонка – PL – GEL 5 и MIXC (300×7,5мм).

Определение характеристической вязкости растворов сополимеров в хлороформе проводили по методике [2].

Все дифракционные измерения проведены на дифрактометре Bruker D8 Advance ($\lambda[\text{CuK}\alpha] = 1,54184 \text{ \AA}$) с шагом $0,05^\circ$ и временем экспозиции 10 с на шаг при комнатной температуре. Было установлено, что измерения в интервале углов $2\theta 5\div 30^\circ$ являются наиболее оптимальными. Для

расчета степени кристалличности диблоксополилактидов использован интервал углов $2\theta 10\div 25^\circ$, соответствующий границам аморфного гало. В этой области во всех случаях наблюдаются 3-4 дифракционных максимума, соответствующие кристаллической фазе полилактида [3]. Профильный анализ проведен с использованием программы Origin 7.0 [4], форма дифракционных максимумов аппроксимирована набором гауссовых функций. Величины степени кристалличности приведены в табл. 1.

Свойства синтезированных диблоксополилактидов и их спектроскопические характеристики приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Сополимер, см. схему 1	Степень кристалличности, %	M_w	M_w/M_n (M_z/M_w)	$[\eta]$, дл/г	T_g , °C	Элементный анализ, %		Данные ИК-спектров ν , cm^{-1}		Данные ЯМР-спектров σ , м.д.		
						С	Н	С–О–С	С=О	CH ₃	CH ₂	CH
I (m=7, n=94)	66	11640	1,63 (1,53)	0,12	150	49,54	5,67	1130	1768	Дублет 1,63	Синглет 3,70	Квадруплет, 5,23
II (m=12, n=51)	59	5660	1,32 (1,34)	0,15	155	49,02	5,56					
III (m=16, n=86)	76	6910	1,37 (1,32)	0,17	150	49,28	5,79					

На основе данных элементного анализа, молекулярной массы, ИК- и ЯМР-спектров был установлен состав и строение синтезированных сополимеров.

Как видно из данных табл. 1, с увеличением длины полилактидного блока степень кристалличности диблоксополилактидов увеличивается. Так, сополимер I, содержащий 7 олигоэтиленгликолевых блоков и 94 полилактидных блоков, имеет степень кристалличности, равную 66%. Степень кристалличности сополимера II, содержащего 12 этиленоксидных звеньев составляет 59 %, а степень кристалличности сополимера III, содержащего 16 этиленоксидных звеньев – 76 %. Следовательно, степень кристалличности зависит не только от соотношения гидрофобного и гидрофильного блока, но и от условий синтеза, от молекулярной массы полимера и процесса его кристаллизации.

Молекулярные массы и вязкости растворов диблоксополилактидов уменьшаются в такой же последовательности. Так,

молекулярная масса сополимера I достигает 11644 Да, а вязкость раствора 0,12 дл/г. Молекулярная масса сополимера II в 2 раза, а вязкость раствора в 1,25 раза выше; полимера III в 1,7 раза, вязкость раствора в 1,44 раза выше, чем у сополимера I. Полидисперсность диблоксополилактидов находится в пределах 1,3...1,6.

В Ы В О Д Ы

Разработан метод синтеза диблоксополилактидов из метилового эфира полиэтиленгликоля с молекулярной массой 350, 550, 750 г/моль и поли-L-лактида.

Установлено, что при увеличении гидрофильного полиэтиленгликолевого блока в сополимере снижается его степень кристалличности, молекулярная масса и вязкость.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Armarego W.L.F., Perrin D.D. // Purification of laboratory chemicals.* – 1998.

2. Практикум по химии и физике полимеров, под ред. д. х. н., проф. В.Ф. Куренкова. – М.: Химия, 1990.

3. ICDD PDF-2 Database, Release 2006.

4. Origin 7.0, Origin Lab Corporation, One Roundhouse Plaza Northhampton MA 01060, USA, 1999-2002.

Рекомендована кафедрой аналитической, физической и коллоидной химии МГТУ им. А.Н. Косыгина. Поступила 25.12.06.
