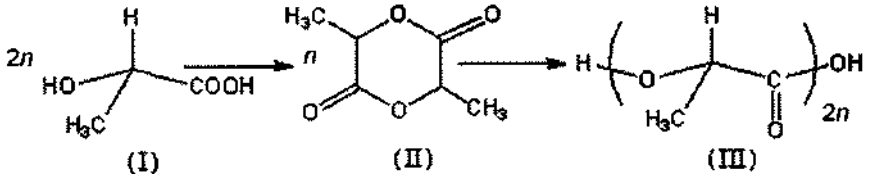
УДК 541.64:615.462.011

Д.А. БЕЛОВ, Л.П. КРУЛЬ, А.П. ПОЛИКАРПОВ, И.А. КЛИМОВЦОВА

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЛАКТИДОВ

Biodegradable polymers based on enantiomers of lactic acid (polylactides) have been prepared by different methods. Thermomechanical properties of both, ready-made and synthesized, polylactide samples have been investigated.

Полилактиды (III), получаемые из энантиомеров молочной кислоты (I) или ее сложных циклических диэфиров (II) (L,L-лактид, D,L-лактид, D,D-лактид, meso-лактид), давно используются в медицинской практике в качестве биодеградируемых имплантантов временного действия, а также как основа для иммобилизации лекарственных препаратов [1-5].



(I) (II) (III)

В последнее время интерес к полилактидам значительно возрос. Это обусловлено тремя основными причинами. Во-первых, поскольку молочная кислота получается в процессе молочнокислого брожения полисахаридов, содержащихся в растительном сырье, для синтеза полилактидов не требуется нефтехимическое сырье, которое из-за истощающихся запасов становится все более дорогостоящим [6]. Во-вторых, полилактиды, в отличие от большинства используемых в настоящее время крупнотоннажных полимеров, получаемых из нефтехимического сырья, легко разрушаются под воздействием факторов окружающей среды. Это снижает остроту экологических проблем, связанных с загрязнением окружающей среды полимерными отходами. В-третьих, в зависимости от стереорегулярности исходных мономеров полилактиды могут быть получены в различных фазовых состояниях - в полностью аморфном или в аморфно-кристаллическом, вследствие чего они имеют принципиально различные физические свойства. Поэтому в последнее время во всем мире усиливается внимание к полилактидам не только как к медицинским полимерам, но и как полимерам для производства изделий значительно более широкого назначения, особенно биодеградируемых упаковочных материалов [7]. Промышленное производство полилактидов стремительно возрастает [8], и существует вероятность, что в XXI ст. они станут крупнотоннажными промышленными полимерами.

Однако изучение физических свойств полилактидов значительно отстает от достижений в области их синтетической полимерной химии. Наименее изучены термомеханические свойства, определяющие условия переработки полилактидов в изделия, а также допустимые режимы эксплуатации готовых изделий из полимеров молочной кислоты.

Цель настоящей работы - изучение термомеханических свойств полилактидов, отличающихся фазовым состоянием и характеристиками молеку-лярно-массового распределения.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали поли-L-лактид I и поли-D,L-лактид II производства фирмы «Galactic» (Бельгия); поли-D,L-лактид III, полученный в условиях опытного производства НИИ мономеров (г. Тула, Россия) полимеризацией D,L-лактида в расплаве в присутствии 2-этил гексаноата олова $Sn(Oct)_2$ в качестве катализатора; лабораторные образцы поли-D,L-лактидов IV—VI, синтезированные в растворе *о*-ксилола в присутствии $Sn(Oct)_2$ и $SnCl_2$.

Лабораторные образцы поли-D,L-лактидов синтезировали в растворе о-ксилола методом полимеризации с раскрытием цикла. В качестве исходного соединения использовали D,L-лактид. Мономер растворяли в о-ксилоле, затем добавляли катализатор. Соотношения масс реагирующих компонентов приведены в табл. 1. Реакционную смесь нагревали до температуры кипения растворителя (144 °С). Процесс проводили в течение 10-15 ч. В ходе реакции наблюдалось возрастание вязкости реакционной смеси, а также ее потемнение. Затем смесь охлаждали, о-ксилол отгоняли в вакууме, а полученный полимер очищали переосаждением. Для этого продукт растворяли при нагревании в этилацетате, раствор охлаждали и добавляли этиловый спирт. Затем растворитель декантировали, а полимер сушили под вакуумом при 80 ºС.

Таблица 1

Условия синтеза лабораторных образцов поли-D,L-лактидов

Поли-D,L-лактид	Катализатор	Масса, г		
		D,L -Лактид	о-Ксилол	Катализатор
IV	$Sn(Oct)_2$	15	80	0,1
V	$Sn(Oct)_2$	15	40	0,05
VI	$SnCl_2$	15	5	0,1

Молекулярно-массовое распределение полилактидов определяли методом гель-проникающей хроматографии на хроматографе фирмы Shimazu. Применяли колонку Nucleogel GPC LM-5, калибровку проводили при помощи стандартов полиметилметакрилата с молекулярной массой (ММ), равной 625÷49600. Элюат анализировали, используя рефрактометрический детектор. Скорость элюирования составляла 1 мл/мин, температура - 25±0.1 °С. Путем компьютерной обработки хроматограмм получены значения $\bar{M}_n$, $\bar{M}_w$ и $\bar{M}_w / \bar{M}_n$

Структура и свойства полилактидов были изучены методами рентгеноструктурного, термомеханического и комбинированного термического анализа. Для исследования использовались образцы в виде пленок толщиной 100÷500 мкм, полученных из растворов полимеров в хлороформе, а также в виде пластин толщиной 2 мм, полученных литьем под давлением.

С целью получения пленок растворы полилактидов с концентрацией 100 г/л выливали в стеклянные чашки Петри диаметром 95 мм и выдерживали при комнатной температуре до испарения растворителя. Время выдержки варьировалось от нескольких часов для пленок толщиной 100 мкм до нескольких суток для пленок толщиной 500 мкм. После испарения растворителя пленки дополнительно высушивали при 50 °С в течение нескольких суток.

Пластины формовали на литьевой машине производства Института механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси. Измельченный полимер помещали в приемный бункер, из которого он попадал в обогреваемую зону, а затем с помощью плунжера выдавливался в металлическую форму, находившуюся вне обогреваемой зоны при комнатной температуре. Образец извлекали из формы через 1÷2 мин.

Фазовую структуру полилактидов оценивали методом широкоугловой дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре HZG 4A с использованием CuK_α-излучения и Ni-фильтра. Степень кристалличности рассчитывали как отношение I_K/I_O, где $I_к$ - интегральная интенсивность дифракции на кристаллических областях, I_o - общая интегральная интенсивность. Значение $I_к$ определяли по разности I_o и I_a , где I_a - интегральная интенсивность аморфного гало.

Термомеханический анализ (ТМА) образцов проводили на аппарате УИП-70 производства ЦКБ ОП АН СССР. Эксперимент проводили в воз-

душной среде при скорости нагревания 5 °С/мин. Приложенное к образцу в процессе ТМА давление о составляло 0,05 и 0,59 МПа. Теплостойкость оценивали по кривым зависимости относительной деформации продавливания (ε, %) от температуры (г, °С).

Комбинированный термический анализ проводили на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия) типа ОД-103. Кривые термогравиметрического (ТГ), дифференциального термогравиметрического (ДТГ) и дифференциального термического (ДТА) анализа записывали в воздушной среде при скорости нагревания 5 °С/мин, масса исследуемого образца составляла 100 мг, диапазон температур - 20÷500 °С.

По кривым ТГ устанавливали температуру начала деструкции основной цепи полимера $t_{нд}^{ТГ}$ как точку пересечения касательных, проведенных к начальному участку кривой и участку с максимальной скоростью потери массы, по кривым ДТА - температуру плавления кристаллитов $t_{пл}$ и температуру максимума скорости деструкции основной цепи полимера $t_{мд}^{ДТА}$. Температуру $t_{пл}$ определяли по положению минимума эндотермического пика в области температур, при которых еще не происходила потеря массы образца, $t_{мд}^{ДТА}$ - по положению минимума эндотермического пика при температуре, соответствующей максимальной скорости потери массы образца, а $t_{мд}^{ДТГ}$ - аналогично по положению минимума на кривых ДТГ.

Результаты и их обсуждение

Известно, что поли-D,L-лактиды при комнатной температуре находятся в аморфном фазовом состоянии, тогда как поли-L-лактиды могут быть получены в аморфно-кристаллическом состоянии, причем степень их кристалличности в зависимости от условий формования образцов может достигать 86 % [9]. Исследуемые образцы полилактидов при комнатной температуре представляли собой белые (поли-L-лактид) или желтоватые (поли-D,L-лактиды) твердые вещества, причем поли-D,L-лактиды имели аморфную структуру, а фазовое состояние образцов поли-L-лактида зависело от того, каким способом они были получены. На рис. 1 для примера приведены рентгенодифрактограммы пленок толщиной 500 мкм, полученных из раствора поли-L-лактида I и поли-D,L-лактида II в хлороформе. Видно, что рентгенограмма поли-D,L-лактида II, цепи которого построены из статистически чередующихся L и D звеньев, представляет собой аморфное гало (см. рис. 1, кривая 2). Отсутствие малейших признаков кристалличности в виде дифракционных максимумов на кривой 2 вполне закономерно, поскольку для атактического изомера, каким является поли-D,L-лактид, не выполняется одно из условий кристаллизации - наличие дальнего одномерного порядка. Вместе с тем на рентгенограмме поли-L-лактида I (рис. 1, кривая *1)* присутствует четкий интенсивный рефлекс при 2Θ = 16,7 град, а также менее интенсивный, но достаточно отчетливый - при 2Θ = 19,1 град. Дифракционные максимумы кривой *1* хорошо разрешены, а степень кристалличности полимера составляет 37 %. Таким образом, сформированные из раствора в хлороформе пленки поли-D,L-лактида II являются рентгено-

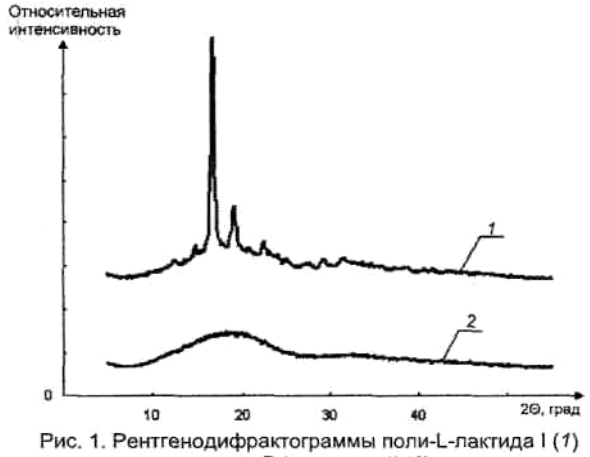


Рис. 1. Рентгенодифрактограммы поли-L-лактида I (*1*) и поли-D,L-лактида II (*2*)

аморфными, а поли-D,L-лактида I - аморфно-кристаллическими. В то же время пластины поли-L-лактида I, полученные методом литья под давлением, при рентгенографическом исследовании дают рентгенодифрактограмму, типичную для полностью аморфного полимера. Вероятно, в случае быстрого охлаждения расплава поли-L-лактида I, которое происходит при его попадании в металлическую форму, находящуюся при комнатной температуре, кристаллизация полимера не успевает произойти. При медленном же испарении растворителя в процессе получения пленок поли-L-лактида I из раствора в хлороформе и последующем досушивании сформованных пленок при 50 °С создаются гораздо более благоприятные условия для кристаллизации полимера. Результаты определения фазового состояния этих же образцов, полученные методом ДТА, подтверждают данные рентгенографических исследований. Так, на кривой ДТА эндотермический пик, соответствующий плавлению кристаллитов (165 °С), наблюдается только для пленок поли-L-лактида I, полученных из раствора в хлороформе.

Таким образом, все образцы поли-D,L-лактидов, термомеханические свойства которых были нами исследованы, находились при комнатной температуре в аморфном фазовом состоянии, а образец поли-L-лактида I, полученный из раствора полимера в хлороформе, - в аморфно-кристаллическом.

Кроме фазового состояния, образцы поли-D,L-лактидов отличались друг от друга длиной полимерной цепи и молекулярно-массовым распределением, характеристики которого изменялись в широких пределах (табл. 2). Наиболее высокой ММ обладали образцы поли-L-лактида I и поли-D,L-лактида II.

Таблица 2

Характеристики молекулярно-массового распределения полилактидов

Образец	$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$
Поли-L-лактид I	9,1	16,3	1,8
Поли-D,L-лактид II	10,7	24,1	2,24
Поли-D,L-лактид III	4,0	7,3	1,85
Поли-D,L-лактид IV	1,3	1,6	1,27
Поли-D,L-лактид V	4,5	8,0	1,77
Поли-D,L-лактид VI	4,0	15,4	3,90

Термомеханические свойства полимеров наиболее ярко проявляются на кривых ТМА, снятых при минимальном давлении, приложенном к образцу. В нашем случае это давление составляло 0,05 МПа. Сравнение кривых ТМА различных полилактидов (рис. 2) показывает, что их термомеханические свойства зависят как от фазового состояния полимера при комнатной температуре, так и от длины макромолекул.

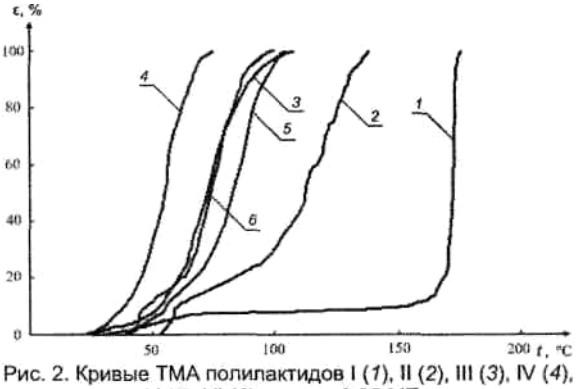


Рис. 2. Кривые ТМА полилактидов I (*1*), II (*2*), III (*3*), IV (*4*), V (*5*), VI (*6*) при σ = 0,05 МПа

Согласно [10] температура стеклования t_c высокомолекулярных аморфных поли-D,L-лактидов и аморфной фазы высокомолекулярных аморфно-кристаллических поли-L-лактидов, определенная методом дифференциальной сканирующей калориметрии, составляет 53+61 °С. Экспериментальные кривые ТМА располагаются в температурной области от комнатной до

75-140 °С для поли-D,L-лактидов II-VI и до 175 °С для поли-L-лактида I. Следовательно, в этих температурных областях полилактиды пребывают в трех релаксационных состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. Температуры переходов из стеклообразного релаксационного состояния в высокоэластическое и из высокоэластического в вязкотекучее ($t_с$ и $t_В$ соответственно), характеризующие термомеханические свойства полилактидов, могут быть определены по положению перегибов на кривых ТМА. Первый перегиб, возникающий при температуре 30÷63 °С, естественно связать с расстекловыванием полимера при нагревании. Второй перегиб, который наблюдается при 51÷170 °С, можно отнести к переходу полимера в вязкотекучее состояние. Отметим, что для аморфно-кристаллического поли-L-лактида I величина $t_В$, равная 170 °С, близка к его $t_{пл}$, определенной методом ДТА и равной 165 °С.

Относительная деформация полилактидов при ТМА достигает 100 % при 75÷175 °С. Сравнение этих температур с $t_{нд}^{ТГ}$, $t_{мд}^{ДТА}$ и $t_{мд}^{ДТГ}$ (табл. 3) показывает, что переход полилактидов в вязкотекучее состояние, позволяющее перерабатывать их в изделия, происходит при более низких температурах по сравнению с теми, при которых начинается термоокислительная деструкция макромолекул. Действительно, термоокисление полилактидов, начинаясь при 245÷260 °С, достигает максимума скорости при 280÷340 °С. Следовательно, переработка полилактидов в изделия путем перевода их в вязкотекучее релаксационное состояние не осложнена протеканием процессов деградации полимерных цепей, сопровождающихся уменьшением массы образца или тепловыми эффектами, которые можно отнести к разрыву химических связей в полимере.

Таблица 3

Характеристики термоокислительной стойкости полилактидов

Образец	$t_{нд}^{ТГ}$	$t_{пл}$	$t_{мд}^{ДТА}$	$t_{мд}^{ДТГ}$
Поли-L-лактид I	302	165	330	330
Поли-D,L-лактид II	310	–	340	340
Поли-D,L-лактид III	285	–	320	318
Поли-D,L-лактид IV	260	–	280	280
Поли-D,L-лактид V	270	–	302	302
Поли-D,L-лактид VI	245	–	280	280

Величины $t_В$, характеризующие температуры, выше которых возможна переработка изученных полилактидов в изделия из полимера, находящегося в высокоэластическом состоянии, в первую очередь определяются его фазовым состоянием. Так, для аморфно-кристаллического поли-L-лактида I значение $t_В$ составляет 170 °С, тогда как для аморфных поли-D,L-лактидов II-VI $t_В$ изменяется от 51 до 106 °С. Значения температур $t_В$ увеличиваются по мере возрастания ММ аморфных полимеров (табл. 4). Зависимости величин $t_В$ от $\bar{M}_n$ и $\bar{M}_w$ при этом линейны. Полидисперсность полилактидов мало сказывается на их термомеханических свойствах. Так, поли-D,L-лактиды III и VI имеют одинаковую среднечисловую молекулярную массу, но разную среднемассовую, однако величины их $t_В$ мало отличаются.

Таблица 4

Зависимость термомеханических свойств различных полилактидов от о

Полилактид	σ, MPa	$t_с$	$t_в$
I	0,05	63	170
I	0,59	52	163
II	0,05	60	106
II	0,59	57	77
III	0,05	33	60
IV	0,05	30	51
V	0,05	58	76
VI	0,05	46	63

Для аморфно-кристаллического поли-L-лактида I и аморфного поли-D,L-лактида II с близкими значениями ММ величины температур стеклования, в отличие от величин $t_в$, мало различаются (60 и 63 °С соответственно). Они близки к известным значениям $t_с$ высокомолекулярных аморфных поли-D,L-лактидов и аморфной фазы высокомолекулярных аморфно-кристаллических поли-L-лактидов [10]. С ростом ММ величины t_c аморфных поли-D,L-лактидов достигают постоянного значения, близкого к 60 °С.

Влияние деформирующего давления на форму кривых ТМА полилактидов было исследовано на примере аморфно-кристаллического поли-L-лактида I и аморфного поли-D,L-лактида II с близкими ММ (рис. 3.) В отличие от кривой ТМА поли-L-лактида I на кривой поли-D,L-лактида II площадка высокоэластичности наблюдается лишь при σ = =0,05 МПа. Изменение деформирующего давления более чем на порядок значительно сильнее.влияет на теплостойкость поли-D,L-лактида II, чем поли-L-лактида I. В случае аморфно-кристаллического поли-L-лактида II величина $t_В$ снижается с 170 до 163 °С при возрастании деформирующего давления с 0,05 до 0,59 МПа, в то время как для аморфного поли-D,L-лактида II с примерно такой же длиной цепи $t_В$ снижается с 106 до 77 °С.

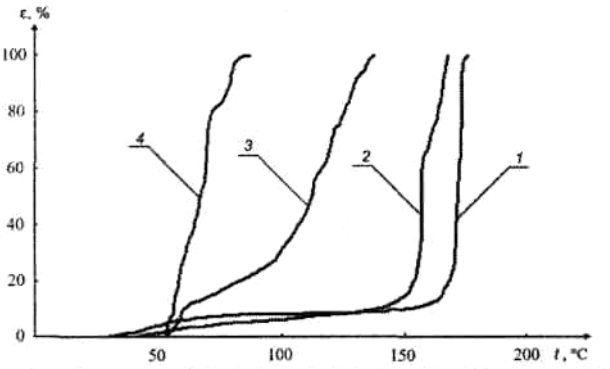


Рис. 3. Кривые ТМА полилактидов I (*1*, *2*) и II (*3*, *4*), III при σ = 0,05 (*1*, *3*) и 0,59 (*2*, *4*) МПа

Таким образом, основным фактором, определяющим теплостойкость полилактидов, является фазовое состояние полимеров. Наличие кристаллитов способствует нахождению аморфной фазы поли-L-лактида в высокоэластичном состоянии до температуры плавления. Аморфные поли-D,L-лактиды по сравнению с аморфно-кристаллическим поли-L-лактидом переходят из высокоэластичного в вязкотекучее состояние при значительно более низких температурах.

Термомеханические свойства полилактидов свидетельствуют о том, что все эти полимеры являются классическими термопластами. По результатам термомеханических исследований можно определить температурные условия переработки аморфных и аморфно-кристаллических полилактидов в готовые изделия из полимера, находящегося в вязкотекучем релаксационном состоянии, а также температурные режимы эксплуатации изделий, изготовленных из полилактидов. Например, при формовании пластин методом литья под давлением температура в обогреваемой зоне литьевой машины должна превышать температуру $t_В$ данного полилактида.

1.Weiler A., Hoffmann R.F.G., Stahelin A. C. et al. // Arthroscopy: The Journal of Arthroscopic and Related Surgery. 2000. Vol. 16. № 3. P. 305.
2.Tams J., Joziasse C.A.P., Bos R.R.M. et al. // Biomaterials. 1995. Vol. 16. P. 1409.
3. Vogt S., Larcher Y., Beer B. et al. // European Cells and Materials. 2002. Vol. 4. P. 30.
4.Tormala P. // Clin. Mater. 1992. Vol. 10. P. 29.
5. Kricheldorf H.R. // Chemosphere.2001. Vol. 43. P. 49.
6.Jacobsen S.// Wechselwirkungen, Jahrbuoh. 2000. S. 53.
7.Фомин В.А., Гузеев В. В. // Пластические массы. 2001. №2. С. 42.
8.Duda A., Penczek S. // Polimery. 2003. Т. 48. № 1. S. 16.

9. Nuutinen J.-P., Clerc C, Reinikainen R., Tormala P. // J. Biomater. Sci. Polymer Edn. 2003. Vol. 1. № 3. P. 255.
10. Ren J., Adachi K. // Macromolecules. 2003. Vol. 36. P. 5180.

Поступила в редакцию 02.05.07.

Дмитрий Александрович Белов - аспирант кафедры высокомолекулярных соединений. Научный руководитель-Л.П. Круль.

Леонид Петрович Круль - доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений.

Александр Петрович Поликарпов - кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник Института физико-органической химии НАН Беларуси.

Ирина Аркадьевна Климовцова - научный сотрудник сектора стабилизации полимеров НИИФХП БГУ.