

## ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕПЕЙ ПОЛИ-L-ЛАКТИДА В НАНОРАЗМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЯХ, ФОРМИРУЕМЫХ ИЗ АКТИВНОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Л.П. Круль<sup>1,2</sup>, Г.В. Бутовская<sup>2</sup>, О.В. Шахно<sup>1,2</sup>, Т.И. Кошко<sup>1</sup>,  
А.А. Рогачев<sup>3</sup>, Е.Д. Скаковский<sup>4</sup>, Л.Ю. Тычинская<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь; krul@bsu.by

<sup>2</sup>Учреждение Белорусского государственного университета

«Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь

<sup>3</sup>Белорусский государственный университет транспорта, Гомель, Беларусь

<sup>4</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Ранее было показано, что наноразмерные пленки из кристаллизующегося поли-L-лактида (П-L-Л), формируемые на различных подложках из активной газовой фазы [1], в отличие от пленок, получаемых из раствора, находятся в аморфном состоянии и в связи с этим обладают способностью к значительному набуханию в водных растворах. Это позволяет использовать данный полимер в качестве компонента композиционного антибактериального покрытия медицинских металлических имплантатов временного действия [2]. Причины необычного фазового поведения поли-L-лактида, наносимого на поверхность металлов в условиях высокоэнергетического воздействия потока ускоренных электронов, до сих пор остаются не выясненными.

Естественно допустить, что перевод П-L-Л в активную газовую будет сопровождаться изменением молекулярной структуры цепи, причем не только снижением средней длины макромолекул и изменением полидисперсности полимера, но и трансформацией стереоструктуры макромолекул. Однако до настоящего времени экспериментальные исследования в указанном направлении не проводились.

### Цель

Целью работы явилось определение изменений в молекулярной структуре П-L-Л, происходящих при нанесении наноразмерных композиционных полимерных покрытий на твердые подложки из активной газовой фазы, и выяснение роли указанных изменений в процессе формирования а фазовой структуры образующихся тонких пленок.

### Материалы и методы

Использовали П-L-Л марки 4042D фирмы «Nature Works LLC» (США). Тонкие полимерные пленки формировали по известной методике [2]. Характеристики молекулярной структуры ПЛ (среднечисловая молекулярная масса  $\langle M_n \rangle$  и содержание L- и D-звеньев в макромолекулах) определяли как в исходном полимере, так и в покрытии, которое было нанесено из активной газовой фазы и затем механически отделено от него.

Величину  $\langle M_n \rangle$  определяли методом спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, содержание L- и D-звеньев в макромолекулах — методами спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>C и поляриметрии. Спектры ЯМР растворов П-L-Л в

CDCl<sub>3</sub> регистрировали при комнатной температуре на спектрометре Bruker-500 при рабочих частотах 500 и 125,8 МГц. Величины удельного оптического вращения определяли при 20 °С на автоматическом поляриметре АТАГО AP-300 при длине волны линии D спектра натрия ( $\lambda = 589,3$  нм).

### Результаты и их обсуждение

Установлено, что при формировании пленок П-L-Л из активной газовой фазы величина  $\langle M_n \rangle$  снижается с  $9,6 \cdot 10^4$  до  $1,5 \cdot 10^4$ . Это свидетельствует о том, что макромолекулы П-L-Л при осаждении из активной газовой фазы подвергаются деструкции, однако полимерное состояние П-L-Л при этом сохраняется что обеспечивает возможность получения сплошных наноразмерных пленок.

Показано, что в спектре ЯМР <sup>13</sup>C тонких пленок П-L-Л, сформированных из активной газовой фазы, кроме сигнала при 171,0 м.д. в карбоксильной области, относящегося к *iiii* последовательности L-звеньев макромолекулы [3], появляются два четких сигнала при 170,6 (*isii*) и 170,8 м.д. (*isii*, *sisii*, *sisis*), которые относятся к последовательностям L- и D-звеньев [3]. Содержание D-звеньев в макромолекулах П-L-Л при осаждении полимера из активной газовой фазы увеличивается с 2 до 10 мол.%. Известно, что при таком содержании D-звеньев П-L-Л не способен к кристаллизации [3].

Следовательно, обнаруженная ранее аморфность структуры тонких пленок П-L-Л, формируемых из активной газовой фазы, является следствием химических изменений в молекулярной структуре полимера, происходящих под комбинированным тепловым и высокоэнергетическим воздействием потока ускоренных электронов. Определяющую роль играет переход от упорядоченной L-конфигурации цепей к неупорядоченной D, L-конфигурации.

1. Рогачев А.А. Физико-химия полимерных покрытий, осаждаемых из активной газовой фазы. — М.: Научный мир. — 2014
2. Тапальский Д.В., Бойцова Н.Ю., Осипов В.А., Рогачев А.А., Ярмоленко М.А., Рогачев А.В., Марченко Л.А., Бутовская Г.В., Круль Л.П. Новое антибактериальное покрытие на основе смеси полиуретана с поли-L-лактоидом // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. — 2013 (57), № 4, 89—95
3. Buchatip S., Petchsuk A., and Kongsuwan K. Synthesis and Mechanical Properties of Poly (LLA-co-DLLA) Copolymers // Journal of Metals, Materials and Minerals — 2008 (18), 175—180