

УДК 542.952+547.314

Synthesis and Properties of Biodegradable Copolymers Based on ϵ -Caprolactam and α -Angelicalactone

**Konstantin L. Kaygorodov, Valery E. Tarabanko*,
Andrei A. Morozov and Marina A. Smirnova**
*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
FRC "Krasnoyarsk Science Center SB RAS"
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

Received 29.10.2019, received in revised form 30.10.2019, accepted 17.11.2019

Copolymers and block-copolymers of ϵ -caprolactam, α -angelicalactone and polyangelicalactone were first synthesized by the anionic polymerization method. Yields of polymers and rates of their formation decrease with increasing the α -angelicalactone and polyangelicalactone concentration. Physical and mechanical properties of the obtained copolymers are very close to the properties of polycaprolactam. The synthesized block-copolymers are biodegradable in the grey forest soil, and they are completely visually destroyed during 20 weeks. The water extracts of the biodegradation products are nontoxic.

Keywords: caprolactam, angelicalactone, polyangelicalactone, polycaprolactam, biodegradation, copolymers.

Citation: Kaygorodov K.L., Tarabanko V.E., Morozov A.A., Smirnova M.A. Synthesis and properties of biodegradable copolymers based on ϵ -caprolactam and α -angelicalactone, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2019, 12(4), 503-511. DOI: 10.17516/1998-2836-0146.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: veta@icct.ru

Синтез и свойства биodeградируемых сополимеров на основе ϵ -капролактама и α -ангеликалактона

К.Л. Кайгородов, В.Е. Тарабанько,
А.А. Морозов, М.А. Смирнова

Институт химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24

Впервые методом анионной полимеризации синтезированы сополимеры и блок-сополимеры ϵ -капролактама, α -ангеликалактона и полиангеликалактона. Выходы полимеров и скорости полимеризации снижаются при увеличении концентрации α -ангеликалактона и полиангеликалактона. Полученные сополимеры имеют физико-механические свойства, близкие к таковым для поликапролактама. Синтезированные блок-сополимеры в отличие от гомополимера поддаются биodeградации, т.е. визуально полностью разрушаются в серой лесной почве в течение 20 недель. Водные вытяжки продуктов биodeградации не обладают токсическими свойствами.

Ключевые слова: капролактамы, ангеликалактон, полиангеликалактон, поликапролактамы, биodeградация, сополимеры.

Поли- ϵ -капроамид (капрон, найлон-6, ПКА), обладая большим набором ценных свойств, является одним из основных конструкционных пластиков в машиностроении, а также широко используется при производстве волокон различного назначения и медицинских изделий [1]. Полиэфирамиды на основе ПКА находят все более широкое применение в областях, где востребованы биоразлагаемые пластики с высокими эксплуатационными характеристиками [2].

Получаемый из возобновляемого сырья α -ангеликалактон (5-метил-2(3H)-фуранон, α АЛ) способен путем анионной полимеризации образовывать биоразлагаемый непредельный полиэфир – полиангеликалактон (ПАЛ) [3-8] (рис. 1).

Целью данной работы является исследование процессов синтеза и свойств полиэфирамидов на основе ϵ -капролактама (ϵ КЛ) и α -ангеликалактона (α АЛ).

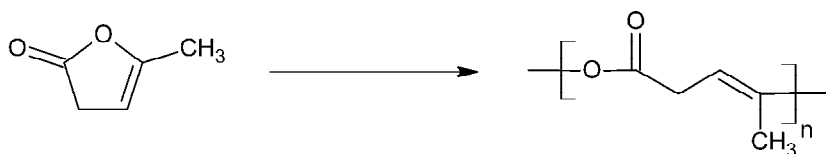


Рис. 1. Схема полимеризации α -ангеликалактона

Fig. 1. Scheme of α -angelicalactone polymerization

Экспериментальная часть

α -Ангеликалактон (Acros Organics, 98 %) перед использованием подвергали вакуумной перегонке ($P = 12$ Торр, $T = 328$ К) с последующей дробной перекристаллизацией из расплава ($T = 291$ К).

ϵ -Капролактан (первый сорт, ПО «Азот, г. Кемерово», ГОСТ 7850-2013) очищали перекристаллизацией из толуола.

Тетрагидрофуран (“ч”, ООО «Компонент-реактив») очищали двукратной промывкой насыщенным раствором NaOH, высушивали над твёрдым гидроксидом натрия и перегоняли над металлическим натрием.

Триизопропилат алюминия получали по методике [9].

Полиангеликалактон (ПАЛ) получали анионной полимеризацией в растворе. В колбу емкостью 0,25 л с обратным холодильником помещали 100 мл тщательно осушенного тетрагидрофурана, 0,06 г бензофенона, 0,01 г натрия металлического (мелкие чешуйки). После образования кетила в колбу в токе аргона клали 0,6 г триизопропилата алюминия. Далее в систему загружали 10 г α -ангеликалактона. При температуре кипения тетрагидрофурана продолжительность полимеризации 60 мин. Из полученных смол выделяли первую представительную фракцию методом дробного переосаждения этанолом из тетрагидрофурана.

Натриевую соль ϵ -капролактама (Na- ϵ КЛ) получали сплавлением ϵ -капролактама с металлическим натрием. В трехгорлую колбу в токе аргона помещали 20 г ϵ -капролактама, 2 г мелких чешуек металлического натрия. При интенсивном перемешивании колбу плавно нагревали до 90 °С и выдерживали при этой температуре в течение 30 мин. Далее, не прекращая подачи аргона, реакционную массу охлаждали до комнатной температуры. Полученный продукт перекристаллизовали из толуола, хранили в эксикаторе.

Анионную сополимеризацию в присутствии Na- ϵ КЛ проводили в ампулах и в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником и мешалкой, в токе аргона. Обогрев осуществляли посредством масляной бани. Расчетное количество ϵ КЛ и Na- ϵ КЛ (1 мол. % от общей загрузки) расплавляли в колбе при температуре 100 °С, добавляли расчетные количества α АЛ или ПАЛ при постоянном перемешивании. При этой температуре смесь выдерживали в течение 10 мин. Далее отбирали 10–20 проб по 1 мл расплава в подготовленные ампулы. Ампулы заполняли аргоном, запаивали и помещали в масляную баню, поднимали температуру до 180 °С. С момента достижения заданной температуры ампулы из бани вынимали поочередно через заданные промежутки времени. Перемешивание в колбе прекращали с момента перехода реакционной массы в высоковязкое состояние, далее ее выдерживали при заданной температуре в течение 120 мин, после чего охлаждали.

Удаление непрореагировавших мономеров из полученных сополимеров осуществляли методом экстракции хлороформом в течение 8 ч. В том случае, если сополимеры растворялись, их высаживали из соответствующего раствора гексаном, этанолом либо водой.

Молекулярные массы полимеров определяли вискозиметрически в капиллярном вискозиметре.

Физико-механические характеристики (разрушающее напряжение σ_r , предел текучести σ_t , относительное удлинение ϵ) определяли в соответствии с ГОСТ 11262-80 при температуре

испытания 20 ± 2 °С. Исследуемые образцы толщиной $1 \pm 0,1$ мм вырубали из пластин, полученных методом прямого горячего прессования в соответствии с ГОСТ 12019-66.

Разрушающее напряжение при отрыве (работу адгезии) выявляли методом нормального отрыва в соответствии с ГОСТ 14760-69.

Водопоглощение полимеров устанавливали весовым методом после 24-часовой выдержки полимера в воде.

Исследование способности полученных сополимеров к биодegradации. Образцы полимера размером 5x5x2 мм и образцы тщательно высушенной серой лесной почвы объемом 15 мл помещали в стеклянные пробирки объемом 45 мл. Пробирки укупоривали силиконовыми пробками с возможностью микрокапельного полива и отбора газовой фазы. Увлажнение системы осуществляли стерильной синтетической минеральной средой Виноградского, приготовленной по ГОСТ Р 54653-2011. Далее пробирки помещали в термостат ТВ-20 и выдерживали при температуре 25 °С в течение 20 недель. Ежеженедельно производили отбор проб газовой фазы для определения эмиссии диоксида углерода и метана.

Статистическую оценку токсичности водных вытяжек из почвенных образцов деградации полимеров проводили на многокветном культиваторе КВМ-05 на культурах инфузорий *Stilonichia mytilus* (Ehrenberg) и рачков *Daphnia magna* (Straus).

Результаты и обсуждение

Выход и скорости образования полимеров. Схема реакции сополимеризации приведена на рис. 2.

В табл. 1 представлены результаты сополимеризации ϵ -капролактама с α -ангеликалактоном и полиангеликалактоном. Выходы сополимеров и блок-сополимеров практически не зависят от того, используется ли α АЛ или ПАЛ в качестве компонента реакционной смеси. Выходы целевых полимеров систематически снижаются с 80 до 40-60 % при увеличении содержания α АЛ или ПАЛ от нуля до 95 %. Молекулярные массы получаемых полимеров при этом снижаются примерно вдвое, с 33 до 12-17 тыс.

Кинетические зависимости выходов сополимеров в процессах сополимеризации ϵ КЛ с α АЛ и ПАЛ представлены на рис. 3, 4. Как и в случае с выходами полимеров, скорости сополимеризации систематически снижаются при увеличении доли ангеликалактона и полиангеликалактона в реакционной массе.

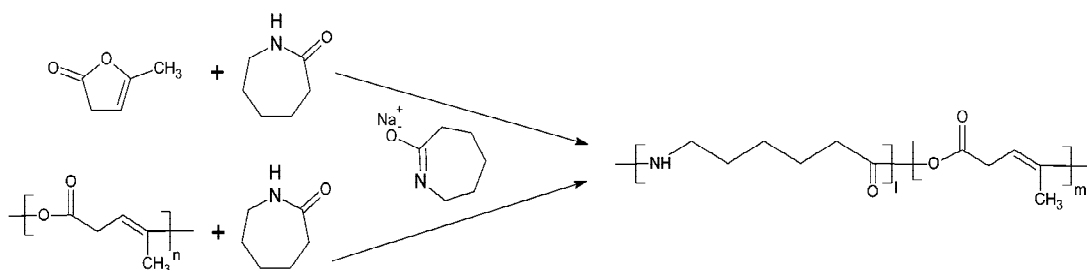
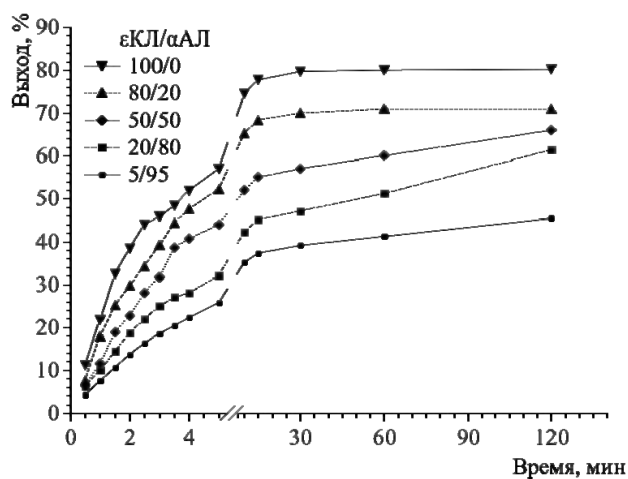


Рис. 2. Схема сополимеризации ϵ -капролактама с α -ангеликалактоном и полиангеликалактоном

Fig. 2. Scheme ϵ – caprolactam with α -angelicalactone or polyangelicalactone copolymerization

Таблица 1. Зависимость выхода сополимеров и их молекулярной массы (M_w) от состава полимеризуемой смеси.Table 1. Influence of polymerized mixture composition on the copolymer yields and molecular weight (M_w).

Мольная доля ϵ КЛ, %	Выход сополимеров, % ($\pm 0,4$)		$M_w, \times 10^3$ ($\pm 0,6$)	
	α АЛ	ПАЛ	α АЛ	ПАЛ
100	80,2		32,8	
98	76,9	79,6	30,3	31,5
97	74,3	79,4	30,1	31,5
95	76,5	78,9	27,6	30,5
90	75,8	77,8	28,1	30,1
80	71,1	76,2	25,3	28,1
60	70,7	69,1	19,7	23,9
50	66,3	60,1	16,6	21,5
40	65,4	61,9	13,6	18,9
20	61,8	62,4	17,6	12,7
5	45,4	41,4	12,1	15,7

Рис. 3. Кинетические кривые сополимеризации ϵ КЛ/ α АЛ при температуре 180 °СFig. 3. The dependences of ϵ -caprolactam/ α -angelicalactone copolymer yield on the reaction time at 180 °С

Полученные результаты показывают, что α -ангеликалактон и полиангеликалактон в условиях рассматриваемого процесса являются наименее реакционноспособными компонентами.

Физико-химические и механические свойства полимеров. Изучение растворимости сополимеров показало, что она возрастает с увеличением доли α АЛ или ПАЛ в их структуре и снижается в ряду растворителей:



В ДМСО растворяются все сополимеры (не менее 10 мас. %), в ацетоне растворимы только сополимеры с содержанием α -ангеликалактона или ПАЛ 90 мол. % и выше.

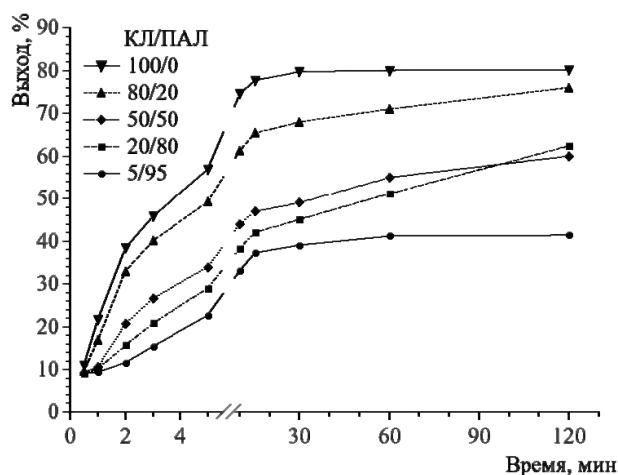


Рис. 4. Кинетические кривые сополимеризации ϵ КЛ/ПАЛ при температуре 180 °С

Fig. 4. The dependences of ϵ -caprolactam/polyangelicalactone copolymer yield on the reaction time at 180 °С

Таблица 2. Физико-механические характеристики блок-сополимеров и сополимеров ϵ -капролактама с α АЛ и ПАЛ

Table 2. Physical and mechanical characteristics of the block copolymers and copolymers of ϵ -caprolactam, α -angelicalactone and polyangelicalactone

ϵ -КЛ, мол. %	σ_p , МПа (± 4)		ϵ , % (± 7 %)		σ_t , МПа (± 4)		A , МПа ($\pm 0,8$)		W_0 , % ($\pm 0,04$)	
	ПАЛ	α АЛ	ПАЛ	α АЛ	ПАЛ	α АЛ	ПАЛ	α АЛ	ПАЛ	α АЛ
100	50	50	210	210	31	31	0	0	0,50	0,50
80	29	29	254	251,14	20	20	0	0	0,63	0,62
60	25	25	244	240,34	25	25	2,44	2,40	0,63	0,62
40	24	23	337	329,42	20	20	2,66	2,60	0,80	0,78
20	18	17	318	303,69	14	13	3,34	3,19	1,09	1,04

Обозначения: ρ – плотность, σ_p – разрушающее напряжение, ϵ – удлинение при разрыве, σ_t – предел текучести, A – работа адгезии, W_0 – объёмное водопоглощение за 24 ч.

Физико-механические характеристики изученных сополимеров и блок-сополимеров представлены в табл. 2. При переходе от поликапроамида к полиангеликалактону прочность на разрыв снижается вдвое, предел текучести – в полтора раза. Водопоглощение полученных сополимеров возрастает в пределах от 0,5 до 1,09 % для сополимеров с ПАЛ и 0,5–1,04 для сополимеров с α АЛ при снижении содержания ϵ -капролактама. Температура хрупкости получаемых полимеров находится в интервале минус 50 – минус 24 °С и увеличивается с ростом содержания α -ангеликалактона в сополимерах.

Полученные данные о работе адгезии (табл. 2) показывают, что наибольшее значение адгезионной прочности, равное 3,34 МПа, наблюдается у ϵ КЛ/ПАЛ в соотношении 20/80 соответственно. В этом случае разрушение клеевого соединения имело адгезионный характер. С увеличением доли полиэфирной составляющей преобладал когезионный разрыв, что является следствием уменьшения концентрации водородных связей [10].

Наибольшей прочностью обладает поли- ϵ -капроамид, а наилучшими эластическими свойствами – полиангеликалактон. Данные характеристики для сополимеров плавно изменяются соответственно составу. Следует отметить, что в области малых содержаний α АЛ и ПАЛ (0–20 %) снижение прочностных показателей и рост водопоглощения сополимеров незначительны и находятся на уровне 10 %.

Таким образом, в результате сополимеризации ϵ КЛ с ПАЛ образуются кристаллические полимеры. Увеличение содержания ПАЛ или α АЛ в исходной смеси приводит к увеличению гибкости макромолекул сополимеров, что оказывает влияние на физико-механические свойства синтезированных полимеров. Кроме того, наличие в структуре сополимера полиэфирного фрагмента обуславливает проявление адгезионных характеристик. Прочность и значения водопоглощения, напротив, очень зависят от количественного содержания в составе сополиэфиррамаида звеньев амида, увеличение которого приводило к росту разрушающего напряжения и к снижению гидрофильности полимеров.

Биодеградация полученных сополимеров и блок-сополимеров. Исследование биодеградации образцов блок-сополимеров в серой лесной почве показало, что в течение 20 недель образцы состава (ϵ КЛ/ПАЛ) 98/2, 97/3, 95/5 мольных % разрушились практически полностью, до мельчайших вкраплений полимера в органическом конгломерате. Поликапролактам, не модифицированный α -ангеликалактоном, в этих условиях за время наблюдения биодеградации визуально не поддается. Хроматографический анализ газовой фазы показал наличие метана, этана, ацетальдегида, бутилацетата и других соединений в концентрациях 0,1–6 мг/м³. В эфирных вытяжках обнаружены пальмитиновая, стеариновая и молочная кислоты, глицерин и другие соединения.

Полученные данные по продуцированию средой культивирования двуокиси углерода и метана приведены на рис. 5 и 6 соответственно. В процессе биодеградации блок-сополимеров скорость окисления на порядок превышает скорость метанообразования. Скорости обоих про-

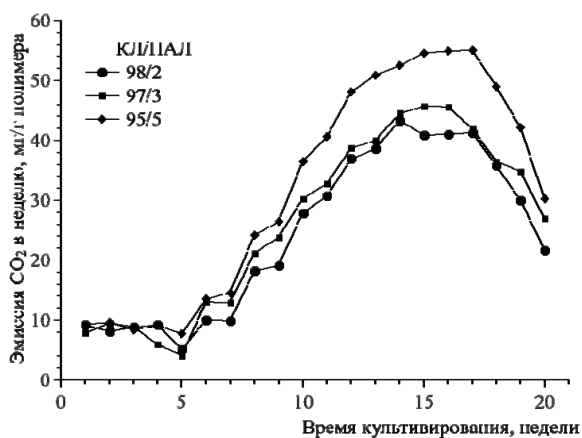


Рис. 5. Эмиссия двуокиси углерода в процессе биодеградации блок-сополимера капролактам-полиангеликалактон

Fig. 5. The carbon dioxide emission during biodegradation of block-copolymer of caprolactam-polyangelicalacton

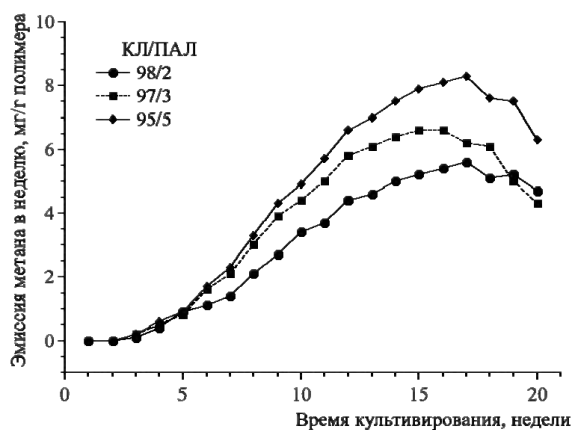


Рис. 6. Эмиссия метана в процессе биодegradации блок-сополимера капролактam-полиангеликалактон
 Fig. 6. The methane emission during biodegradation of block-copolymer of caprolactam-polyangelicalacton

Таблица 3. Статистическая оценка токсичности продуктов биодegradации
 Table 3. Statistical estimation of the biodegradation product toxicity

εКЛ/ПАЛ	Тест – объекты (методики оценки)			
	<i>Stylonichia mytilus</i> (ГОСТ Р 52337-2005)		<i>Daphnia magna</i> (ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.12-06)	
	N, %	n, %	A, %	n, %
98/2	97,4	6,2	4,08	7,8
97/3	96,7	3,1	9,73	18,8
95/5	97,6	4,7	4,7	7,8

Обозначения: N – выживаемость инфузорий при экспозиции 1 ч; A — доля погибших дафний при экспозиции 48 ч; n — доля повторений с выживаемостью менее 50 %.

цессов систематически возрастают при увеличении содержания ПАЛ в блок-сополимерах. Следовательно, наблюдаемая эмиссия газов обусловлена биодegradацией полимеров, а не компонентов почвы, в которой проводили эксперименты. Суммарная эмиссия углекислого газа за 20 недель находится на уровне 40-50 мас. % в расчете на полимер (рис. 5), что соответствует приблизительно 20 % от стехиометрии полного окисления изученных полимеров в CO_2 .

Проведен микробиологический анализ образцов разрушения сополимеров. Найдены микроорганизмы родов *Phanerochaete*, *Acremonium*, *Aspergillus*, *Clonostachys*, *Fusarium*, *Mucor*, *Penicillium*, *Trichoderma*, *Ulocladium*, *Umbelopsis*.

Проведена статистическая оценка токсичности водных вытяжек продуктов биодеструкции сополиэфирамидов, результаты отражены в табл. 3. Водные вытяжки из массы культивирования сополимеров статистически не показали токсического эффекта. Наблюдались лишь отдельные случаи массовой спонтанной гибели микроорганизмов-индикаторов, вероятно, вследствие попадания токсинов микроорганизмов, участвовавших в биодеструкции.

Полученные результаты показывают, что модификация ПКЛ малыми добавками ангеликалактона и полиангеликалактона (2–10 мас. %) позволяет получать биодegradируемые сополимеры с физико-механическими свойствами, близкими к немодифицированному ПКЛ.

Заключение

1. Впервые проведена анионная сополимеризация ϵ -капролактама с α -ангеликалактоном и полиангеликалактоном, получены серии сополимеров с различным соотношением мономерных звеньев.

2. Установлено, что свойства данных сополимеров зависят от содержания каждого из мономеров в исходной смеси: увеличение доли звеньев ϵ -капролактама в сополимере приводит к повышению прочностных свойств, к снижению эластических свойств и водопоглощения, увеличение доли звеньев α АЛ(ПАЛ) влечет за собой снижение прочностных свойств, но увеличивает эластичность.

3. Выявлено, что в процессе инкубации образцов сополимеров в почве происходит сукцессия почвенных микроорганизмов на поверхности образцов. Установлено, что под действием ферментных систем микроорганизмов инкубированные образцы сополимеров практически полностью разрушаются в течение 20 недель, а продукты биodeградации статистически не обладают токсическим действием.

Список литературы

1. Aharoni S. M. n-Nylons: Their Synthesis, Structure, and Properties. Chichester ; New York: J. Wiley & Sons, 1997. 622 pp.
2. Rydz J., Sikorska W., Kyulavska M., & Christova D. (2014). Polyester-Based (Bio)degradable Polymers as Environmentally Friendly Materials for Sustainable Development. *International Journal of Molecular Sciences* 2015. Vol. 16 (1), P. 564–596.
3. Тарабанько, В.Е., Кайгородов К.Л., Соколенко В.А., Черняк М.Ю. Исследование полимеризации альфа-ангеликалактона. *Химия растительного сырья* 2006. № 2, С. 50-53. [Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L., Sokolenko V.A. Chernyak M.Yu. Study of α -angelicalactone polymerization. *Chemistry of plant raw material* 2006. Vol. 2, P. 50-53. (In Russ.)].
4. Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L. New biodegradable polymers based on α -angelicalactone. *Chemistry for Sustainable Development* 2010. Vol. 18 (3), P. 321-328.
5. Chen, T., Qin, Z., Qi, Y., Deng, T., Ge, X., Wang, J., Hou, X. Degradable polymers from ring-opening polymerization of α -angelica lactone, a five-membered unsaturated lactone. *Polymer Chemistry* 2011. Vol. 2(5), P. 1190-1194.
6. Tarabanko V. E., Kaygorodov K. L. New Environmentally Benign Polymers Produced by Copolymerization with α -Angelicalactone. *Macromolecular Symposia* 2015. Vol. 354(1), P. 367–373.
7. Kaygorodov K. L., Tarabanko V. E., Tarabanko, N. Thermodynamics of α -angelicalactone polymerization. *Cogent Chemistry* 2018. Vol. 4(1). [https://doi.org/ 10.1080/23312009. 2018. 1443689](https://doi.org/10.1080/23312009.2018.1443689).
8. Kaygorodov K.L., Tarabanko V.E., Smirnova M.A., Tarabanko N., Malyar Yu.N., Voronchikhin V.D. Emulsion copolymerization of polyangelicalactone with styrene. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2019. Vol. 12(2), P. 261-268.
9. Khosravi M. M. et al. Generalized preparation method and characterization of aluminum isopropoxide, aluminum phenoxide, and aluminum n-hexyloxide. *Polyhedron* 2013. Vol. 62, P. 18–25.
10. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы: Наука и технология. М.: Мир, 1991. 484 с. [Kenlock E. Adhesion and adhesives: Science and technology. Moscow, Mir, 1991. 484p. (In Russ.)].