
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Материалы Международной научной конференции

22 – 25 мая 2019 г.



Томск 2019

УДК 547-314 + 54.057

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ- ϵ -КАПРОЛАКТОНА И ГИДРОКСИАПАТИТА МЕТОДАМИ МЕХАНИЧЕСКОГО СМЕШЕНИЯ И IN SITU

PREPARATION OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLY- ϵ -CAPROLACTONE AND HYDROXYAPATITE BY METHODS OF MECHANICAL MIXING AND IN SITU

Карасева С.А., Ботвин В.В.

Karaseva S.A., Botvin V.V.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

e-mail: svetlana_karasyova_1997@mail.ru

In this investigation composite materials based on poly- ϵ -caprolactone and hydroxyapatite using mechanical mixing and *in situ* were obtained. Properties of obtained composites were studied by IR-spectroscopy, gel permeation chromatography and scanning electron microscopy.

В настоящее время в материаловедении на передний план выходят материалы на основе биоразлагаемых полимеров, что связано с их экологической безопасностью и возможностью использовать в различных отраслях современного производства. К таким полимерам относится класс биоразлагаемых полиэфиров, сочетающих в себе преимущества синтетических и природных полимеров. Одним из представителей биоразлагаемых полиэфиров является поли- ϵ -капролактон (ПКЛ) – продукт полимеризации ϵ -капролактона, содержащего в цикле сложноэфирную группу. ПКЛ благодаря своим физико-химическим свойствам и биосовместимости с успехом применяется в различных отраслях медицины, особенно в инженерии костных тканей. На основе ПКЛ и различных наполнителей неорганической природы создают материалы для имплантации костных тканей. В качестве неорганического наполнителя чаще всего выступает гидроксиапатит (ГА) – главный неорганический компонент костей. Свойства композитных материалов определяются не только молекулярно-массовыми характеристиками полимерной матрицы, но и способом получения таких материалов. Наиболее хорошо изученными и универсальными являются способы синтеза композитов путем механического смешения, но не всегда получаемые материалы имеют необходимые показатели прочностных характеристик. Малоизученным и перспективным методом синтеза композитов является *in situ* метод, позволяющий получать материалы с улучшенными свойствами.

Цель работы – подбор оптимальных условий синтеза поли- ϵ -капролактона с высокой молекулярной массой (ММ) и узким молекулярно-массовым распределением (ММР), а также получение и изучение некоторых физико-химических свойств композиционных материалов на основе ПКЛ и ГА, полученных методами механического смешения и *in situ*.

ГА получали жидкофазным методом по методике, описанной в [1]. Для получения композитов механическим смешением был взят ПКЛ со среднемассовой ММ (\overline{M}_w) 74100 г/моль и ММР, равным 3.3, полученный с использованием каталитической системы октоат олова (II) – лауриловый спирт при соотношении $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]:[\text{лауриловый спирт}]$ 1:1 и $T=160$ °С. Композиционные материалы с соотношением ПКЛ/ГА 90/10, 80/20 и 70/30 были получены смешением раствора ПКЛ в хлороформе ($c = 0,1$ г/мл) и порошка ГА при постоянном перемешивании на магнитной мешалке (ИКА С – MAG HS 4). Полученную суспензию обрабатывали в ультразвуковой ванне (JEIOTECH), затем отливали образцы в виде пленок.

При получении композитов методом *in situ* реакционные системы готовили в перчаточном боксе, который предварительно продували азотом для создания инертной атмосферы. Затем в две колбы помещали по 20 г ϵ -капролактона и $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, количество которого рассчитывали из соотношения [мономер]:[инициатор] 2000:1. В первую колбу

добавляли 2 масс. % гидроксиапатита (композит 1 – К1), во вторую – 10 масс. % ГА (композит 2 – К2). Затем колбы помещали в баню ротационного испарителя Heidolph Hei-VAP Advantage при $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$ и постоянном перемешивании. Синтез проводили в течение 5 часов. По окончании синтеза отобранные пробы композитов растворяли в хлороформе, затем отливали в виде пленок.

Молекулярную массу полученных образцов ПКЛ анализировали с помощью метода гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на жидкостном хроматографе Agilent 1200 с рефрактометрическим детектором (элюент – хлороформ). Химический и функциональный состав перегнанного мономера определяли методом ИК – спектроскопии в интервале волновых чисел $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$ на ИК Фурье-спектрометре Agilent Cary 630. Снимки сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были получены на приборе Hitachi TM – 3000 при ускоряющем напряжении 15 кВ в условиях режима снятия зарядки с образца (электронная пушка: $5\cdot 10^{-2}$ Па; камера для образца: 30–50 Па).

Результаты ГПХ показали, что у композита с содержанием ГА 2 масс. % $\overline{M}_w=156200$ г/моль, $\overline{M}_n=72700$ г/моль и $D=2,1$, а композит с содержанием ГА 10 масс. % имеет $\overline{M}_w=102000$ г/моль, $\overline{M}_n=29300$ г/моль и $D=3,5$.

На ИК – спектрах композитов, полученных механическим смешением, присутствуют основные характеристические полосы, соответствующие ПКЛ и ГА. Смещения в положениях полос не было обнаружено, что указывает на образование механической смеси. На ИК – спектрах композитов, полученных *in situ*, полосы, соответствующие ПКЛ, проявляются отчетливо, в то время как три полосы, характерные для ГА, в области $1085\text{--}960\text{ см}^{-1}$ не прослеживаются, что может свидетельствовать об их смещении в коротковолновую область и возможном образовании химической связи между ПКЛ и ГА.

Микрофотографии СЭМ полученных образцов представлены на рисунке 1.

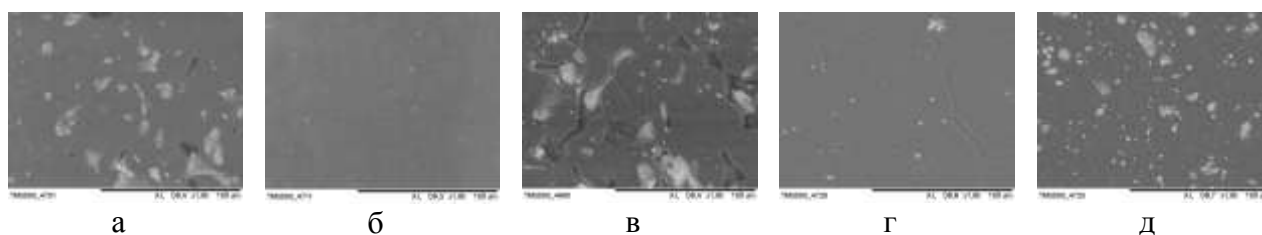


Рис. 1. СЭМ – изображения поверхности образцов при $x1000$: а – ПКЛ/ГА 90/10, б – ПКЛ/ГА 80/20, в – ПКЛ/ГА 70/30, г – К1, д – К2

Из микрофотографий СЭМ видно, что у композитов, полученных механическим смешением наблюдается агрегация частиц ГА и неравномерное распределение их по поверхности полимера (рис. 1, а, б, в). На микрофотографиях композитов, полученных *in situ* (рис. 1, г, д), видно, что распределение частиц ГА равномерное и однородное, и не наблюдается образования агломератов. При этом ГА хорошо удерживается в матрице полимера, т.е. наблюдается неплохая адгезия частиц наполнителя к матрице.

Полученные результаты подтверждают, что в композитах, полученных *in situ*, ГА более однородно распределен и сильнее связан с полимерной матрицей, чем в композитах, полученных механическим смешением, благодаря образованию химической связи. Такие композиты могут иметь более высокие физико-механические свойства, что в перспективе существенно улучшит характеристики готовых изделий медицинского назначения.

Список литературы

1. Рассказова Л. А. Технология получения магний- и кремний-модифицированных гидроксиапатитов и биорезорбируемых композиционных материалов с использованием полимеров молочной кислоты : дис. ... канд. техн. наук. Томск, 2015. 137 с.