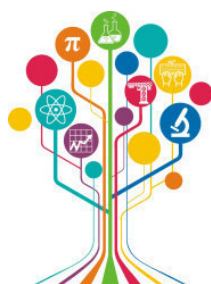


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Том 2. Химия

Сборник научных трудов
XVIII Международной конференции студентов, аспирантов
и молодых ученых
27–30 апреля 2021 г.

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

Volume 2. Chemistry

Abstracts

XVIII International Conference of students, graduate students
and young scientists
April 27–30, 2021



Национальный
исследовательский
Томский
государственный
университет



Томск 2021

УДК547-314 + 54.057

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-ε-КАПРОЛАКТОНА И МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

С.А. Карасева, В.В. Ботвин

Научный руководитель: доцент, к.х.н, Е.М. Березина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: svetlana_karasvova_1997@mail.ru

SYNTHESIS OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLY-ε-CAPROLACTONE AND MODIFIED HYDROXYAPATITE

S.A. Karaseva, V.V. Botvin

Scientific Supervisor: Docent, Candidate of Chemical Sciences, E.M. Berezina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: svetlana_karasvova_1997@mail.ru

Abstract. *In this study hydroxyapatite modified with citric acid was obtained. The chemical and functional composition of the modified hydroxyapatite was studied by IR-spectroscopy. A polymerization catalyst based on modified hydroxyapatite and tin chloride was obtained. In situ polymerization was carried out with the resulting catalyst to obtain a composite material.*

Введение. В настоящее время композиционные материалы представляют интерес во многих отраслях производства. Исключением не является и медицина, в частности ортопедия, где композиционные материалы на основе биоразлагаемых полимеров и неорганических наполнителей успешно применяются для замены поврежденных тканей. Среди огромного разнообразия биоразлагаемых полимеров особое место занимает класс биоразлагаемых полиэфиров. Одним из представителей данного класса является поли-ε-капролактон (ПКЛ) – алифатический линейный полиэфир, обладающий гидрофобными свойствами, высокой кристалличностью и способный сохранять механические и физико-химические свойства при долговременном использовании [1]. В качестве неорганического наполнителя чаще всего выступает гидроксиапатит (ГА) – главный неорганический компонент костей. Помимо этого, ГА можно использовать в реакциях полимеризации, где благодаря своей структуре (наличию гидроксильных групп) он играет роль сокатализатора. Свойства композитных материалов определяют область их использования и во многом зависят от способа получения таких материалов. Одним из перспективных способов получения является *in situ* метод, когда композитный материал образуется непосредственно в реакционной смеси во время протекания реакции. Исключением не являются и композитные материалы на основе ПКЛ и ГА. Как показывают предыдущие исследования, такие материалы превосходят по свойствам материалы, полученные механическим смешением компонентов, так как имеют более однородный состав и высокие прочностные характеристики [2]. Однако при синтезе композиционных материалов большая часть ГА не связывается с ПКЛ, поэтому

открытым остается вопрос об усилении химической связанности ГА и полимерной матрицы. Данную проблему можно решить, прибегнув к модификации функциональных групп поверхности ГА.

Цель исследования – модификация ГА и получение композиционного материала на его основе с ПКЛ методом *in situ* полимеризации.

Материалы и методы. ГА получали жидкофазным способом по методике, описанной в [3]. Для модификации поверхности ГА использовали лимонную кислоту. Реакцию проводили в среде ДМФА при температуре 150 °С в течение 24 часов. По окончании синтеза ГА промывали изопропиловым спиртом и фильтровали на бумажном фильтре. Полученный осадок сушили при температуре 80 °С. Для получения катализатора полимеризации модифицированный ГА обрабатывали хлоридом олова в среде ДМФА при температуре 150 °С в течение 24 часов. Полученный осадок фильтровали и сушили при 80 °С. Композиционный материал ПКЛ/модифицированный ГА получали методом *in situ* в ампуле в бане ротационного испарителя при постоянном перемешивании. Для этого в ампулу помещали 5 г ϵ -капролактона и добавляли 10 масс. % катализатора на основе модифицированного ГА. Синтез вели при температуре 160 °С в течение 5 часов. По окончании синтеза образец отливали в виде пленки.

Фазовый состав и структурные параметры немодифицированного ГА исследовали на дифрактометре XRD-6000 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

Исследование химического и функционального состава ГА, модифицированного лимонной кислотой, проводилось с помощью ИК-спектроскопии в интервале волновых чисел 4000 – 500 cm^{-1} на ИК Фурье-спектрометре Agilent Cary 630.

Молекулярно-массовые характеристики композиционного материала ПКЛ/модифицированный ГА анализировали с помощью метода гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на жидкостном хроматографе Agilent 1200 с рефрактометрическим детектором (элюент – хлороформ).

Результаты. Дифрактограмма немодифицированного ГА представлена на рисунке 1.

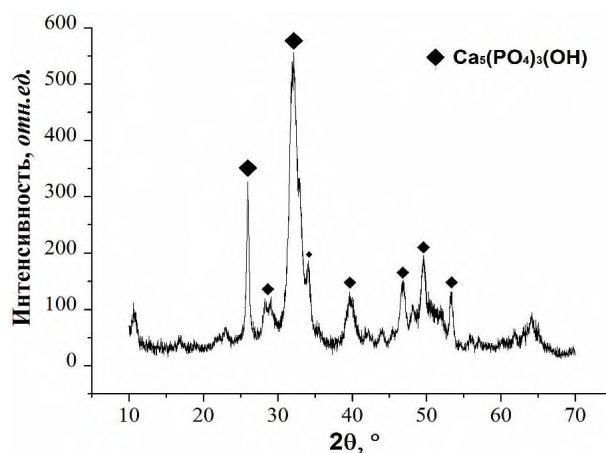


Рис. 1. Дифрактограмма немодифицированного ГА

По дифрактограмме ГА можно сравнить экспериментальные данные с эталонными значениями. Наиболее сильный рефлекс наблюдается при угле $2\theta = 31,9^\circ$. На дифрактограмме (рис. 1) присутствуют все характерные для ГА рефлексы: 25.8, 39.8, 46.7 и 49.5°.

ИК-спектр ГА, модифицированного лимонной кислотой, представлен на рисунке 2. В спектре присутствуют характерные полосы ГА в области 562-603 и 962-1028 см^{-1} , относящиеся к деформационным и валентным колебаниям PO_4^{3-} групп. В области 1617-1750 см^{-1} присутствуют малоинтенсивные полосы, относящиеся к валентным колебаниям карбонильных групп лимонной кислоты (рис. 2).

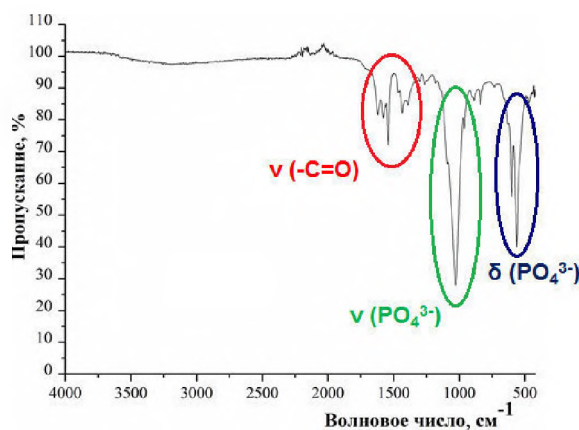


Рис. 2. ИК-спектр ГА, модифицированного лимонной кислотой

Методом ГПХ определили значения среднемассовой (\overline{M}_w) и среднечисловой (\overline{M}_n) молекулярных масс (ММ, г/моль) и степени полидисперсности (D) композиционного материала на основе ПКЛ и модифицированного ГА. Были получены следующие результаты: $\overline{M}_w = 1700$, $\overline{M}_n = 1000$, $D = 1,7$. Анализ молекулярно-массовых характеристик показал, что катализатор на основе модифицированного ГА с добавлением хлорида олова (SnCl_2) в малой степени способствует протеканию *in situ* полимеризации, что может быть связано с особенностями природы его поверхности.

Заключение. Получен ГА, поверхность которого модифицирована лимонной кислотой. В ИК-спектре модифицированного ГА присутствуют все характерные полосы, относящиеся к немодифицированному ГА, а также малоинтенсивная полоса карбонильной группы лимонной кислоты. Получен композиционный материал на основе ПКЛ и модифицированного ГА и изучены его молекулярно-массовые характеристики.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 0721-2020-0037.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Woodruff M. A., Hutmacher D. W. The return of a forgotten polymer–Polycaprolactone in the 21st century // Prog. Polym. Sci. –2010 – Vol. 35 – P. 1217.
2. Karaseva S., Botvin V., Filimoshkin A. Synthesis of poly- ϵ -caprolactone/hydroxyapatite composite materials by in situ and mechanical mixing methods and investigation of their physic-chemical properties // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering – 2019 – Vol. 012007. – P. 1–6.
3. Yi W.-J. Poly(L-lactide)/cyclodextrin/citrate networks modified hydroxyapatite and its role as filler in the promotion to the properties of poly(Llactide) biomaterials // Polymer, 2018. – Vol. 145. – P. 1–10.