

И. А. Слободкин, магистрант,
Е. В. Кондратьев, магистрант,
Е. С. Бочкарёв, канд. техн. наук, ст. преп.
(ФГБОУ ВО «ВолгГТУ», г. Волгоград, Российская Федерация)

ВЛИЯНИЕ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА КОЛЬЦЕ-ОТКРЫВАЮЩУЮ ПРОДУКТОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ L,D-ЛАКТИДА

Полилактид (ПЛА) представляет собой биоразлагаемый и биосовместимый полимер, получаемый из возобновляемых ресурсов, что делает его перспективным материалом для замены традиционных нефтехимических пластиков. Однако традиционные методы синтеза полилактида, основанные на использовании токсичных металлических катализаторов, таких как октоат олова, алкоксиды титана и алюминия, характеризуются низкими выходами (менее 60%), длительностью процесса 12–24 часа и высокой себестоимостью продукции. В последние годы значительно возрос интерес к использованию ионных жидкостей в качестве альтернативных катализаторов полимеризации лактида, причём особый интерес представляют имидазолиевые ионные жидкости, обладающие уникальным сочетанием свойств: низкой летучестью, высокой термической стабильностью, настраиваемой каталитической активностью и возможностью многократного использования. Данная работа направлена на исследование влияния структуры имидазолиевых ионных жидкостей на кинетику, конверсию и свойства продуктов кольце-открывающей полимеризации L,D-лактида.

Наиболее распространенным промышленным методом получения высокомолекулярного полилактида является полимеризация с раскрытием цикла лактида (Ring-Opening Polymerization, ROP), продемонстрировано на рисунке далее.

ROP способ получения полилактида включает две основные стадии: синтез лактида – циклического димера молочной кислоты путем олигомеризации с последующей деполимеризацией при температуре 180–220°C и низком давлении, и полимеризация очищенного лактида с раскрытием цикла в присутствии катализатора при температуре 140–180°C. Традиционно в качестве катализаторов используют оловоорганические соединения, в частности октоат олова, который одобрен FDA для применения в медицинской и пищевой промышленности, однако олово относится к тяжелым металлам, способным вызывать патологические изменения на клеточном уровне, что стимулирует поиск альтернативных каталитических систем.

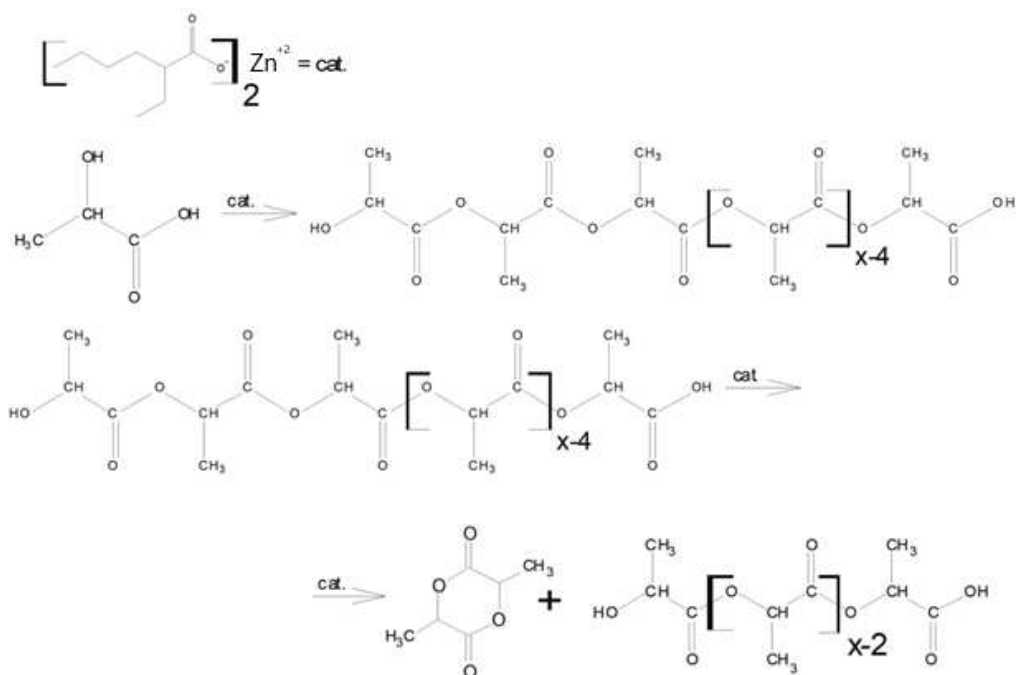


Рисунок 1 – Механизм синтеза лактида с использованием октоата цинка в качестве катализатора

Имидазолиевые ионные жидкости, такие как 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид ([bmim]Cl), 1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфат ([bmim]PF₆) и 1-бутил-3-метилимидазолий бис(трифторметилсульфонил)имид ([bmim]NTf₂), являются наиболее изученными катализаторами полимеризации лактида. Механизм катализа включает активацию лактида через образование водородных связей между карбонильной группой и протонами имидазолиевого кольца, а также возможное образование N-гетероциклических карбенов, являющихся мощными нуклеофильными катализаторами.

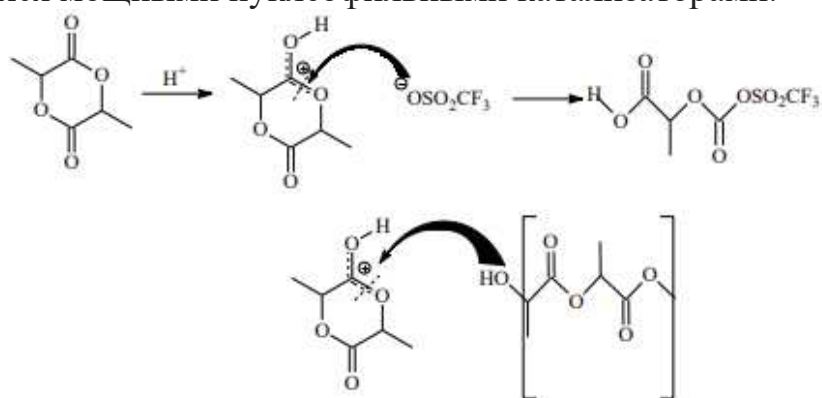


Рисунок 2 – Механизм катионной полимеризации лактида с раскрытием цикла, инициированной трифторметансульфоновой кислотой (CF₃SO₃H)

Влияние структуры ионной жидкости на процесс полимеризации проявляется через несколько аспектов: увеличение длины алкильного заместителя снижает скорость полимеризации из-за стерических

эффектов, но может улучшать растворимость реагентов; введение гидроксильных, карбоксильных или аминогрупп изменяет механизм реакции, причём гидроксил-содержащие ионные жидкости могут выступать как со-инициаторы, влияя на молекулярную массу полимера; высоко нуклеофильные анионы (Cl^- , CH_3COO^-) обеспечивают большую скорость полимеризации по сравнению с $[\text{PF}_6]^-$ или $[\text{NTf}_2]^-$; анионы с сильной координационной способностью влияют на стереорегулярность полимера. Исследования показали, что активность имидазолиевых ионных жидкостей зависит от природы аниона: при использовании $[\text{bmim}]\text{Cl}$ (1 мол.%, 150°C) время достижения 90% конверсии составляет 4–6 часов, тогда как для октоата олова – 1–2 часа. Однако функционализированные системы ($[\text{HOEmim}]\text{Br}/\text{DBU}$) обеспечивают полную конверсию за 30 минут при 130°C . Важное преимущество – возможность проведения полимеризации при $100\text{--}130^\circ\text{C}$ против 150°C для традиционных катализаторов. Имидазолиевые ИЖ с нуклеофильными анионами обеспечивают контролируемый характер полимеризации с линейной зависимостью молекулярной массы от соотношения мономер/инициатор. Гидроксил-содержащие ИЖ обеспечивают «живую» полимеризацию с низкой полидисперсностью ($M_w/M_n < 1,5$), позволяя получать полимеры с молекулярной массой от тысяч до сотен тысяч г/моль. Термические свойства ПЛА, синтезированного с $[\text{bmim}]\text{PF}_6$ ($T_{\text{пл}} 170\text{--}175^\circ\text{C}$, кристалличность 45–55%), сопоставимы с традиционными методами. В отношении стереорегулярности имидазолиевые ИЖ уступают катализаторам на основе редкоземельных элементов, однако хиральные ИЖ показывают потенциал для стереоселективной полимеризации.

Таким образом, основные преимущества ИЖ: отсутствие токсичных металлов в итоговом продукте, снижение энергозатрат, возможность многократного использования ИЖ, улучшенный контроль молекулярной массы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Романовский Б. В., Тарханова И. Г. Ионные жидкости на подложке в катализе // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 86. – № 5. – С. 444–458.
2. Синтез L-лактида из молочной кислоты и производство гранул из полимолочной кислоты: технология полного цикла в лабораторных условиях / Г. Алиев [и др.] // Полимеры. – 2024. – Т. 16. – № 5. – С. 624.
3. Коботаева Н. С., Савиных Ю. В., Скороходова П. С. Ионные жидкости как экстрагенты дибензотиофеновых соединений // Вестник Сибирского федерального университета. Химия. – 2025. – Т. 18. – № 2. – С. 163–172.