

**ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ МАТРИЦ ИЗ СОПОЛИМЕРОВ
ЛАКТИДА И ϵ -КАПРОЛАКТОНА В СРЕДЕ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

**¹П. С. Тимашев* , ¹Н. Н. Воробьева, ¹Н. В. Минаев, ²Ю. А. Пискун,
²И. В. Василенко, ³С. Г. Лакеев, ²С. В. Костюк, ⁴В. В. Лунин,
⁴В. Н. Баграташвили**

*¹Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН,
Троицк (Москва), Россия*

*²Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский
институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь*

*³Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова,
Москва, Россия*

*⁴Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
Москва, Россия*

*timashev.peter@gmail.com

Поступила в редакцию 7.10.2015 г.

Синтезирован ряд сополимеров лактида и ϵ -капролактона с содержанием ϵ -капролактона 4—24 мольн. % и молекулярными массами 20—30 кДа. На их основе методом вспенивания в среде сверхкритического диоксида углерода сформированы пористые структуры. Показано, что с увеличением процентного содержания ϵ -капролактона размер пор уменьшается, а степень пористости всего образца не изменяется. При введении в исходную смесь 7 % масс. полиэтиленгликоля размер формируемых пор снижается. Модуль Юнга сформированных пористых материалов снижается как по мере увеличения содержания капролактона, так и при введении полиэтиленгликоля.

К л ю ч е в ы е с л о в а: вспенивание полимеров, сверхкритический диоксид углерода, сополимеры лактида и ϵ -капролактона, механические характеристики пористых полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

Пористые полимерные структуры представляют значительный интерес для широкого круга применений. Они используются в качестве фильтров [1], сорбентов в хроматографии [2], матриц для каталитических систем [3], матриц-носителей в тканевой инженерии [4], для создания топливных элементов на метаноле [5] или литий-ионных аккумуляторных батарей [6] и в ряде других областей. Современные подходы к созданию полимерных пористых структур основаны главным образом на методах селективной экстракции/разложения [7, 8], травления [9], вспенивания [4], фотополимеризации [10] и др. Вспенивание полимеров не только является наиболее коммерчески эффективным подходом к созданию пористых структур, но и позволяет варьировать состав получаемых структур за счет возможности введения в реакционную среду различных добавок, например, поверхностно-активных соединений. Такие добавки могут в свою очередь в значительной

мере влиять как на функциональные свойства получаемых материалов, так и на их пористую структуру [11]. Особый интерес представляет вспенивание в сверхкритическом (СК) диоксиде углерода, который является недорогой и нетоксичной средой для проведения процессов модификации полимеров [12]. Ранее нами были получены различные структуры на основе коммерческого полилактида с использованием среды СК-СО₂, в том числе высокопористые материалы [13]. В настоящей работе синтезированы сополимеры лактида и ϵ -капролактона с различным содержанием ϵ -капролактона в цепи сополимера (4—24 мольн. %). На их основе методом вспенивания в СК-СО₂ получены контролируемые пористые структуры, которые предполагается использовать в качестве биорезорбируемых полимерных матриц для тканевой инженерии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исходные реагенты

Гомо- и сополимеризацию D,L-лактида и ϵ -капролактона проводили в сухой стеклянной посуде после трехкратного вакуумирования и заполнения аргоном. Толуол (99 %, «Химмед») обрабатывали раствором соды до нейтральной реакции, сушили CaCl₂, кипятили и перегоняли с металлическим натрием, после чего кипятили с бензофеноном в присутствии Na до голубого окрашивания и перегоняли в сосуд Шленка. Растворитель для спектроскопических исследований (CDCl₃, 99,8 %, «Ruth») перед использованием перегоняли в присутствии CaH₂. ϵ -Капролактон (97 %, «Aldrich») сушили над CaH₂ и перегоняли в вакууме. D,L-лактид (98 %, «Aldrich») дважды перекристаллизовывали из толуола и сушили в вакууме в течение 5 ч при 45—50 °С. В качестве инициатора процесса использовали комплекс титана с диалканоломином [OC(Me)₂CH₂N(Me)CH(Me)CH(Ph)O]Ti(OⁱPr)₂, синтезированный по методике, описанной в работе [14]. В экспериментах по вспениванию в среде СК-СО₂ также использовали полиэтиленгликоль (ПЭГ) с молекулярной массой 500 Д (99 %, «Sigma-Aldrich»). Диоксид углерода марки «ос.ч.» (Балашихинский кислородный завод, ГОСТ 8050-85, 99,998 %) применяли во всех экспериментах без какой-либо дополнительной очистки.

Сополимеризация D,L-лактида и ϵ -капролактона

Для синтеза пористых биodeградируемых материалов использовали статистические сополимеры с разным соотношением D,L-лактида (ЛА) и ϵ -капролактона (КЛ) (см. таблицу). Сополимеризацию КЛ и ЛА, а также гомополимеризацию ЛА проводили в реакторах Шленка, снабженных магнитной мешалкой, предвари-

Таблица

Характеристики исходных полимеров

Сополимер	Состав мономерной смеси, мольн. %	Состав сополимера, мольн. %	M_n , г/моль	M_w/M_n
П(ЛА(76)-co-КЛ(24))	ЛА: 60; КЛ: 40	ЛА: 76; КЛ: 24	25000	1,7
П(ЛА(91)-co-КЛ(9))	ЛА: 80; КЛ: 20	ЛА: 91; КЛ: 9	30000	1,7
П(ЛА(96)-co-КЛ(4))	ЛА: 90; КЛ: 10	ЛА: 96; КЛ: 4	19000	1,7
ПЛА	ЛА: 100	—	26000	1,7

тельно вакуумированных и заполненных аргоном. Сополимеризацию осуществляли в массе при 130 °С.

В качестве типичного примера ниже приведено получение сополимера с содержанием капролактона 4 мольн. %. В реактор вносили 5 г (0,035 моль) D,L-лактида и 0,5 мл (0,004 моль) ε-капролактона. Реактор помещали в масляную баню при температуре 130 °С для расплавления и смешения мономеров. Затем в реактор вносили 0,5 мл (0,25 М) раствора инициатора ($1,25 \cdot 10^{-4}$ моль) в толуоле. Реакционную смесь выдерживали при температуре 130 °С для сополимеризации в течение 30 мин. Сополимеры с мольным содержанием ε-капролактона 9 % и 24 %, а также поли(D,L-лактид) получали аналогичным образом.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Среднечисловую (M_n) и средневесовую (M_w) молекулярные массы, а также степень полидисперсности синтезированных сополимеров определяли методом гельпроникающей хроматографии на приборе Agilent 1200 («Agilent Technologies») снабженном колонкой Nucleogel GPC LM-5, 300/7.7 и двумя детекторами — дифференциальным рефрактометром и детектором на основе диодной матрицы. В качестве растворителя использовали тетрагидрофуран; скорость элюирования 1 мл/мин при температуре 30 °С.

M_n и M_w/M_n полимеров рассчитывали по кривым элюирования, основываясь на калибровочных зависимостях, полученных с применением полистирольных стандартов с $M_w/M_n \leq 1,05$ (Polymer Labs). Конверсию мономеров определяли с помощью спектроскопии ^1H ЯМР. Спектры ^1H ЯМР растворов полимеров в CDCl_3 с концентрацией ~0,015 г/мл регистрировали на приборе Bruker AC-400 с рабочей частотой 400 МГц при 25 °С.

Вспенивание в среде СК- CO_2

Исходный полимер, охлажденный до -15 °С, механически измельчали с использованием лабораторной мельницы «Вьюга» (ООО «ЭКАН»); размер полученных частиц составлял 100—400 мкм. Полученный порошок просеивали через систему сит и отбирали фракцию порошка с размерами 100—200 мкм, после чего образец массой 150—200 мг помещали в стеклянные пробирки диаметром 9 мм и высотой 35 мм, покрытые с внутренней стороны фторполимером для снижения адгезии вспененных образцов к стенкам. Поскольку гранулы исходного полимера были неоднородными по размеру и форме, процедура измельчения и отбора фракции порошка 100—200 мкм была проведена для стандартизации процесса вспенивания и получения более однородных структур.

Процесс вспенивания в среде СК- CO_2 осуществляли на установке, описанной в работе [15]. Пробирки устанавливали в реактор высокого давления, в который напускали CO_2 до давления 14 МПа, после чего включали нагрев реактора и повышали температуру до 40 °С. По мере нагрева реактора давление увеличивалось и достигало 22 МПа. Процесс пластификации полимера проводили в течение 2 ч, после чего нагреватель выключали и производили снижение давления до атмосферного с помощью вентиля, оснащенного игольчатым натекателем, обеспечивающим постоянную скорость сброса диоксида углерода из реактора. Такой подход обеспечивал равномерный сброс давления и воспроизводимость получаемых структур. Вспененные образцы извлекали из реактора и хранили в эксикаторе при температуре +3 °С. При использовании ПЭГ процесс проводили аналогично,

добавляя поверхностно-активное вещество массой ~ 10 – 15 мг непосредственно в стеклянные пробирки с полимером.

Определение пористости полученных структур

Степень пористости полученных образцов (P) определяли из соотношения плотности образца ($\rho_{\text{обр}} = \text{масса образца } P / \text{объем образца } V$) и усредненной плотности исходного вещества $\rho_{\text{и}}$ с учетом процентного соотношения его составляющих (плотность ϵ -капролактона $1,0 \text{ г/см}^3$; плотность полилактида $1,3 \text{ г/см}^3$; плотность полиэтиленгликоля $1,2 \text{ г/см}^3$) по формуле

$$P = 1 - \rho_{\text{обр}} / \rho_{\text{и}}. \quad (1)$$

Объем V вспененного образца рассчитывали с учетом его цилиндрической формы, измеряя диаметр (d) и высоту (h). Полученные результаты усредняли по выборке из 10 образцов.

Сканирующая электронная микроскопия

Изучение морфологии образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе LEO 1450 (Карл Цейс). Для этого вырезали диск толщиной 10 мм на микротоме Leica EM UC7 (Leica Microsystems GmbH) с помощью алмазного ножа DiAtome AFM (DiATOME Diamond Knives). Далее образец иммобилизовали на проводящей (углеродной) клейкой ленте, на которую затем методом плазменного напыления наносилась тонкая ($\sim 0,05$ – $0,1 \text{ мкм}$) пленка золота, обеспечивающая требуемую электропроводность.

Измерение механических свойств полученных структур

Изучение прочностных характеристик полученных образцов проводили с помощью модуля нанотвердомерии для нанолaborатории «ИНТЕГРА-Терма» и программного обеспечения NanoScan (ЗАО «НТ-МДТ», РФ). Модуль представлял собой наносклерометрическую головку с датчиком смещения, оснащенную наносклерометрическим зондом с резонансным сенсором и трехгранным алмазным зондом (индентором Берковича), изгибная жесткость которого составляла $1 \cdot 10^3 \text{ Н/м}$. В качестве эталонного использовался образец плавленого кварца с известными модулем Юнга и жесткостью, поставляемый в комплекте с модулем нанотвердомерии. Диапазон измерений твердости для использованного модуля составлял $0,1$ – 80 ГПа , а модуля Юнга — $0,1$ – 3000 ГПа . На образец наносили до 200 индентов и с помощью ПО NanoScan рассчитывали абсолютные значения модуля Юнга и твердости. Расчет производили в соответствии с алгоритмами, представленными в работе [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез полилактида и ряда статистических сополимеров ЛА с ϵ -капролактоном был осуществлен методом контролируемой анионно-координационной полимеризации в присутствии хелатного комплекса титана с диалканоламином — титанокана $[\text{OC}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}(\text{Me})\text{CH}(\text{Ph})\text{O}]\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2$. На основании проведенных ранее исследований по полимеризации КЛ и ЛА, а также их сополимеризации [17, 18] были установлены оптимальные режимы получения гомополимеров и сополимеров, характеризующихся контролируемой среднечисловой молекулярной массой, достаточно узким молекулярно-массовым распределением и близкой

к 100 % среднечисловой функциональностью по изопророксидной группе (показывает относительное содержание концевых групп определенного типа, рассчитывается по данным ЯМР спектра и позволяет судить о контролируемости процесса полимеризации).

На основе разработанных методик был синтезирован ряд новых сополимеров D,L-лактида и ϵ -капролактона различного состава (см. таблицу) со среднечисловой молекулярной массой в пределах 20000—30000 г/моль и относительно узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1,2-1,7$). Следует отметить, что использование методов контролируемой полимеризации позволяет синтезировать сополимеры с высокой воспроизводимостью по молекулярной массе и составу. Так, при повторной сополимеризации ЛА с КЛ (мольное соотношение в мономерной смеси ЛА : КЛ = 80 : 20 и 90 : 10) были получены сополимеры со следующими характеристиками: П(ЛА(91)-со-КЛ(9)) ($M_n = 27100$ г/моль, $M_w/M_n = 1,7$) и П(ЛА(96)-со-КЛ(4)) ($M_n = 17600$ г/моль, $M_w/M_n = 1,7$). Полученные результаты хорошо коррелируют с данными таблицы.

Состав и структуру сополимеров оценивали методом спектроскопии ^1H ЯМР. Типичный спектр ^1H ЯМР сополимера, полученного при сополимеризации ЛА с КЛ (мольное соотношение мономеров в исходной мономерной смеси 80 : 20), представлен на рис. 1. Содержание звеньев лактида в сополимере рассчитывали как отношение интегральных интенсивностей сигналов протонов СН-группы звена ЛА при $\sim(5,14-5,20)$ м.д. ($c+d$) и протонов метиленовой группы звена КЛ при $\sim 4,0$ м.д. ($a+b$) согласно формуле $[\text{ЛА}] = I(c+d)/[I(c+d) + I(a+b)/2]$. Полученное

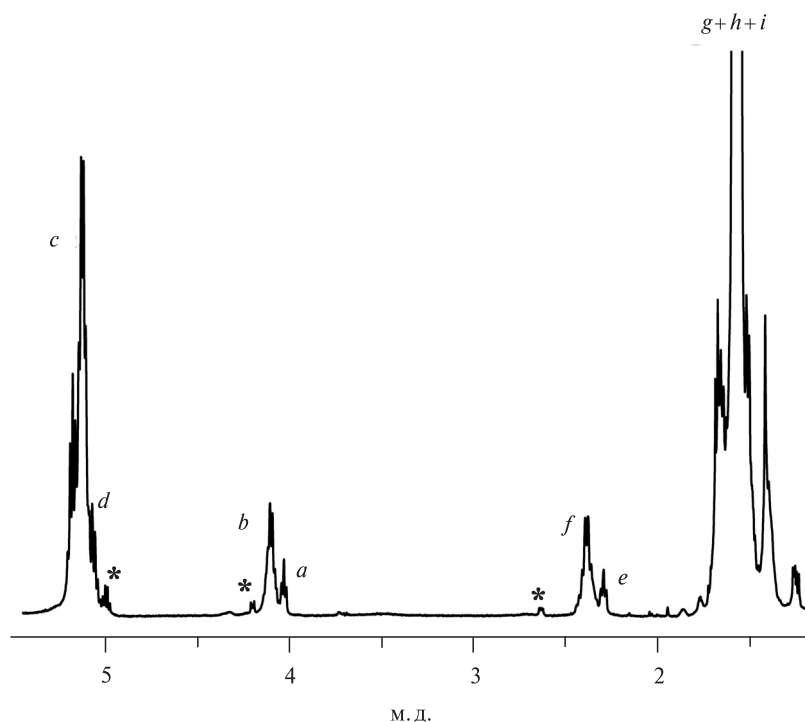


Рис. 1. Спектр ^1H ЯМР поли(ЛА)-со-поли(КЛ), полученного в присутствии титанокана при 130 °С и соотношениях $[\text{КЛ} + \text{ЛА}]/[\text{инициатор}] = 300/1$, $[\text{ЛА}]/[\text{КЛ}] = 80/20$; * — не прореагировавший ϵ -капролактон

содержание лактида в сополимере было всегда выше, чем его содержание в исходной мономерной смеси (см. таблицу), что согласуется с данными по сополимеризации ЛА с КЛ на подобных каталитических системах [19–21]. Как следует из ^1H ЯМР спектра (рис. 1), наиболее интенсивный сигнал при 5,15 м.д. (с) соответствует последовательностям ЛА—ЛА, тогда как наименее интенсивные сигналы при 4,1 м.д. (а) и 2,3 м.д. (е) — последовательностям КЛ—КЛ. Сигналы при 5,05 м.д. (d), 2,39 м.д. (f) и 4,15 м.д. (b) соответствуют последовательностям ЛА—КЛ и КЛ—ЛА соответственно. Полученные данные свидетельствуют о преимущественно случайном распределении звеньев КЛ в полилактиде с образованием лишь небольшого количества коротких блоков поли(ϵ -капролактона) в цепи ПЛА.

На основе синтезированных (со)полимеров были получены материалы со следующими соотношениями ЛА/КЛ: 76/24, 91/9, 96/4, 100/0. Отметим, что для образца сополимера при соотношении ЛА/КЛ = 76/24 процесс вспенивания не происходит; полученный образец представляет собой гелеобразную структуру. Такой результат может быть связан с тем, что в процессе вспенивания, а также после проведения процесса сополимер находится в вязкотекучем состоянии (температура стеклования 2 °С), что обуславливает отсутствие структуры у образцов с массовым содержанием ϵ -капролактона более 10 %. Для всех остальных сополимеров извлеченные из автоклава образцы после завершения процесса вспенивания в среде СК-СО₂ представляли собой однородные, механически прочные белые цилиндры. Общая пористость вспененных материалов, рассчитанная в соответствии с формулой (1), была примерно одинаковой для всего ряда сополимеров — без учета сополимера П(ЛА(76)-со-КЛ(24)) — и составляла 83 % (величина среднеквадратичного отклонения 6 %).

Исследование поперечных срезов полученных материалов методом СЭМ выявило значительные различия во внутренней структуре образца. На рис. 2 представлены микрофотографии полученных срезов для полилактида и его сополимеров с КЛ. Видно, что для полилактида (рис. 2а) размер пор колеблется в пределах 200—800 мкм. Для образца, содержащего 4 мольн. % капролактона, размер пор значительно снижается, не превышая 100—200 мкм (рис. 2б), а распределение пор по размерам становится более равномерным. Это может быть вызвано снижением степени набухания полученного сополимера в среде СК-СО₂. Дальнейшее понижение содержания ЛА в сополимере ведет к уменьшению размеров пор и для структур, полученных на основе П(ЛА(91)-со-КЛ(9)); средний размер пор составляет 50 мкм (рис. 2в). Как было отмечено ранее, для сополимера П(ЛА(76)-со-КЛ(24)) (рис. 2г) пористой структуры не наблюдается, что также демонстрирует микрофотография СЭМ.

Известно, что введение поверхностно-активного вещества в процесс синтеза [22] или модификации полимера [23] может в значительной степени изменить внутреннюю структуру формируемых материалов. Для влияния на пористость в процессе вспенивания в навеску исходного полимера вводили полиэтиленгликоль (7 % масс). Методом СЭМ было показано, что по завершении процесса вспенивания в присутствии ПЭГ также формируется пористая структура (рис. 2).

В случае использования ПЭГ для структур, полученных на основе гомополимера полилактида, мы наблюдали значительное снижение размера пор (диаметр пор составлял 50—100 мкм) и их однородное распределение по размерам (рис. 2д). Размер пор внутренней структуры вспененного образца, полученного на основе

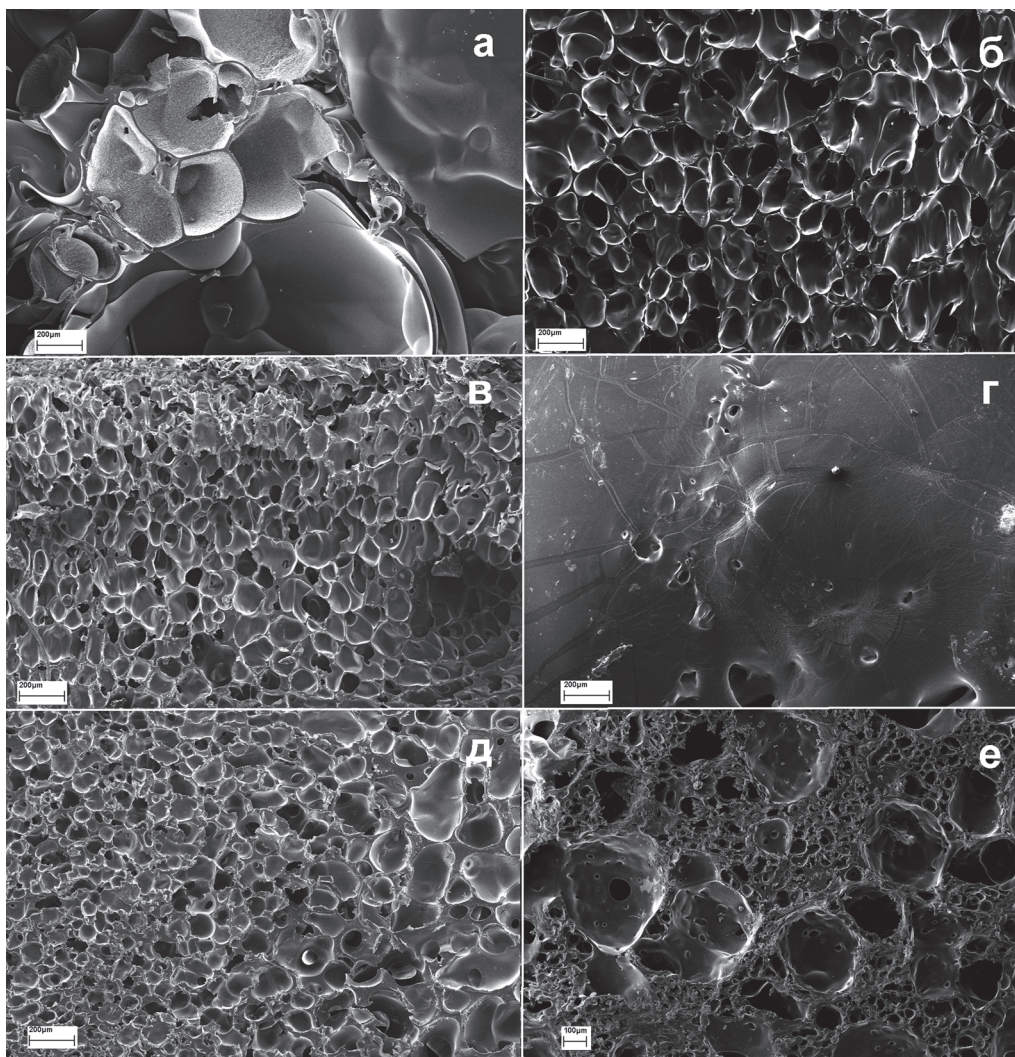


Рис. 2. Микрофотографии внутренней структуры вспененных образцов, полученных в среде СК-СО₂ с различным процентным соотношением лактида и ε-капролактона: *a* — гомополимер ПЛА; *б* — П(ЛА(96)-со-КЛ(4)); *в* — П(ЛА(91)-со-КЛ(9)); *г* — П(ЛА(76)-со-КЛ(24)); *д* — гомополимер ПЛА в присутствии 7% масс. ПЭГ; *е* — П(ЛА(91)-со-КЛ(9)) в присутствии 7% масс. ПЭГ

сополимера П(ЛА(91)-со-КЛ(9)) с добавлением 7% масс. ПЭГ (рис. 2*e*), также значительно снизился по сравнению с порами исходного образца до ~ (20–50) мкм; при этом в структуре полимера появились полости размерами ~ (200–400) мкм. Очевидно, наблюдаемый эффект связан с пластификацией исходного жесткого полилактида (рис. 3, образцы 1 и 2), приводящей к уменьшению размера образующихся пор [24]. Следует отметить, что в случае П(ЛА(91)-со-КЛ(9)) введение ПЭГ вызывает значительное повышение пластичности системы, что свидетельствует об экстремальной зависимости эффективности порообразования от пластичности полимера. С этим, по-видимому, связано схлопывание пор и образование больших полостей.

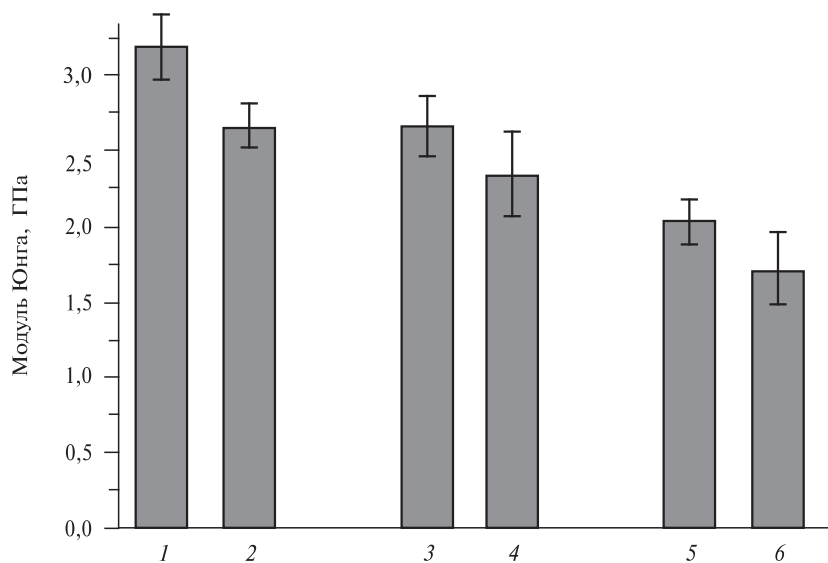


Рис. 3. Значения модуля Юнга вспененных материалов на основе сополимеров: 1 — ПЛА; 2 — ПЛА в присутствии ПЭГ; 3 — П(ЛА(96)-со-КЛ(4)); 4 — П(ЛА(96)-со-КЛ(4)) в присутствии ПЭГ; 5 — П(ЛА(91)-со-КЛ(9)); 6 — П(ЛА(91)-со-КЛ(9)) в присутствии ПЭГ

Для определения модуля Юнга вспененных структур, полученных на основе сополимеров, был использован метод наноиндентирования. Этот метод позволяет определить не только механические свойства материалов, но и их однородность [25]. С использованием этого метода было показано, что с повышением содержания капролактона с 0 до 9 мольн. % модуль Юнга полученных структур снижается с 3,4 до 2,2 ГПа, что может быть связано с введением в структуру более пластичного капролактона и общим снижением количества лактида. Это заключение подтверждает и тот факт, что введение ПЭГ также снижает прочностные характеристики получаемых структур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе синтезированы сополимеры лактида и ϵ -капролактона с различным содержанием ϵ -капролактона (от 0 до 25 мольн. %) с контролируемой молекулярной массой и относительно узким молекулярно-массовым распределением. На основе полученных сополимеров в среде СК-СО₂ сформированы пористые материалы. Показано, что повышение мольного содержания ϵ -капролактона в сополимере приводит к снижению механических характеристик полученных материалов, а также значительно снижает внутренний размер пор благодаря пластификации исходного жесткого полилактида. Введение поверхностно-активного вещества в исходный (со)полимер также приводит к получению более однородной структуры и снижению размеров пор благодаря эффектам пластификации. Дальнейшее развитие предложенного подхода к созданию пористых структур в среде СК-СО₂ может быть связано с использованием описанных биорезорируемых материалов в качестве матриц-носителей для различных областей тканевой инженерии.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Л.И. Кротову за проведение СЭМ измерений образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант 14-33-00017 (в части проведения процессов вспенивания в среде СК-СО₂, характеристики полученных структур), РФФИ, грант 13-03-12046 ОФИ-м (проведение микромеханических измерений) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, проекты Х05М-002 и Х05М-041 (в части синтеза полилактида и его сополимеров).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pinto J., Dumon M., Rodriguez-Perez M.A., Garci R., Dietz Ch.* J. Phys. Chem. C. 2014. Vol. 118. P. 4656.
2. *Hongqi X., Wei L., Dongbo L., Xingyao X.* Analytical Letters. 2014. Vol. 47. No. 11. P. 1888.
3. *Ivanov A.V., Lysenko S.V., Baranova S.V., Sungurov A.V., Zangelov T.N., Karakhanov E.A.* Micro-porous and mesoporous materials. 2006. Vol. 91. P. 254.
4. *Ruiz J.A.R., Vincent M., Agassant J-F., Tarik Sadik T., Pillon C., Carrot Ch.* Polymer Engineering and Science. 2015. Vol. 55. No. 9. P. 2018.
5. *Reeve R.W., Burstein G.T., Williams K.R.* J. Power Sources. 2004. Vol. 128. P. 1.
6. *Yang S., Mirau P.A., Pai C.S., Nalamasu O., Reichmanis E., Pai J.C., Obeng Y.S., Seputro J., Lin E.K., Lee H.J., Sun J.N., Gidley D.W.* Chem. Mater. 2002. Vol. 14. P. 369.
7. *Zalusky A.S., Olayo-Valles R., Wolf J.H., Hillmyer M.A.* J. Am. Chem. Soc. 2002. Vol. 124. P. 12761.
8. *Wolf J.H., Hillmyer M.A.* Langmuir. 2003. Vol. 19. P. 6553.
9. *Srinivasarao M., Collings D., Philips A., Patel S.* Science. 2001. Vol. 292. P. 79.
10. *Schler F., Schamel D., Salonen A., Drenckhan W., Gilchrist M.D., Angew C.S.* Chem. Int. Ed. 2012. Vol. 51. P. 2213.
11. *Siripurapu S., Gay Y.J., Royer J.R., DeSimone J.M., Spontak R.J., Khan S.A.* Polymer. 2002. Vol. 43. P. 5511.
12. *Duarte A.R.C., Santoa V.E., Alves A., Silva S.S., Moreira-Silva J., Silva T.H., Marquesa A.P., Sousa R.A., Gomesa M.E., Mano J.F., Reisa R.L.* J. of Supercrit. Fluids. 2013. Vol. 79. P. 177.
13. *Богородский С.Э., Зархина Т.С., Минаева С.А., Попов В.К., Соловьева А.Б., Тимашев П.С.* СКФ-ТП. 2013. Т. 8. № 2. С. 84.
14. *Zaitsev K.V., Karlov S.S., Selina A.A., Oprunenko Yu.F., Churakov A.V., Neumüller B., Howard J.A.K., Zaitseva G.S.* Eur. J. Inorg. Chem. 2006. Vol. 10. P. 1987.
15. *Попов В.К., Тимашев П.С., Хоудл С., Найлор А., Котова С.Л., Ерина Н.А., Соловьева А.Б., Баграташвили В.Н.* СКФ-ТП. 2006. Т. 1. № 2. С. 23.
16. *Oliver W.C., Pharr G.M.* J. Mater. Res. 2004. Vol. 19. No. 1. P. 3.
17. *Piskun Yu.A., et al.* J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2010. Vol. 48. No. 5. P. 1230.
18. *Zaitsev K.V. et al.* J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2014. Vol. 52. No 9. P. 1237.
19. *Пискун Ю.А., Василенко И.В., Зайцев К.В., Карлов С.С., Зайцева Г.С., Гапоник Л.В., Костюк С.В.* Изв. АН. Сер. Хим. 2015. № 1. С. 1.
20. *Dakshinamoorthy D., Peruch F.J.* Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2012. Vol. 50. P. 2161.
21. *Pappalardo D., Annunziata L., Pellecchia C.* Macromolecules. 2009. Vol. 42. P. 6056.
22. *Тимашев П.С., Кротова Л.И., Леменовский Д.А., Попов В.К.* СКФ-ТП. 2010. Т. 5. № 2. С. 70.
23. *Woods H.M., Silva M.M.C.G., Nouvel C., Shakesheff K.M., Howdle S.M.* J. Mater. Chem. 2004. Vol. 14. P. 1663.
24. *Shastri V.P., Martin I., Langer R.* Proc. of the Nat. Ac. of Sci. 2000. Vol. 97. No. 5. P. 1970.
25. *Naylor A., Timashev P.S., Solov'eva A.B., Erina N.A., Kotova S.L., Busby A.J., Popov V.K., Howdle S.M.* Advanced Materials. 2008. Vol. 20. No. 3. P. 575.

**FORMATION OF POROUS MATRIXES FROM LACTIDE
AND ϵ -CAPROLACTONE COPOLYMERS IN SUPERCRITICAL
CARBON DIOXIDE MEDIUM**

**¹P.S. Timashev, ¹N.N. Vorobieva, ¹N.V. Minaev, ²Yu.A. Piskun,
²I.V. Vasilenko, ³S.G. Laleev, ²S.V. Kostjuk, ⁴V.V. Lunin,
V.N. Bagratashvili**

¹*Institute on Laser and Information Technologies of the Russian Academy of Sciences, Troitsk
(Moscow), Russia*

²*Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus*

³*Karpov Scientific Research Institute of Physics and Chemistry, Moscow, Russia*

⁴*Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russia*

A series of lactide and ϵ -caprolactone copolymers containing 4–24 mol. % of ϵ -caprolactone with 20–30 kDa molecular weights is synthesized. Based on them porous materials are produced by foaming in supercritical carbon dioxide. At increasing ϵ -caprolactone content in copolymer the pore size decreases, while the porosity of the entire sample is not altered. The pore size also decreases if 7 % wt. polyethylene glycol is added to the initial monomer mixture. The Young's modulus of the porous samples decreases at increasing ϵ -caprolactone content and if polyethylene glycol is added.

Key words: polymer foaming, supercritical carbon dioxide, lactide and ϵ -caprolactone copolymers, mechanical characteristics of porous polymers.
