

УДК 544.02

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПЛЕНОК ПОЛИЛАКТИДА И НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТВОРА

© 2024 г. Ю. В. Тертышная^{1, 2*}, М. В. Подзорова^{1, 2}, С. Г. Карпова¹, А. В. Кривандин¹

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

²Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия,

*E-mail: terj@rambler.ru

Поступила в редакцию 26.04.2023

После доработки 05.06.2023

Принята к публикации 20.06.2023

Композиционные пленочные образцы полилактида и натурального каучука с содержанием каучука 5, 10 и 15 мас. % получены методом полива из раствора. Исследование морфологии показало наличие включений каучука в виде капель в матрице полилактида. Теплофизические характеристики были определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Найдено, что при добавлении каучука на термограммах плавления исчезает пик холодной кристаллизации полилактида, температура плавления снижается на 1–4 °С по сравнению с чистым полилактидом. Структура полученных композиций изучена методами ядерного магнитного резонанса, электронного парамагнитного резонанса и рентгеновской дифракции. На дифрактограммах образцов присутствуют пики, характерные для кристаллической α -формы полилактида.

Ключевые слова: полилактид, температура плавления, степень кристалличности, рентгеновская дифракция, время корреляции, спектры ЯМР.

DOI: 10.31857/S0207401X24040133 EDN: VDLFDP

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные двухкомпонентные системы, сочетающие свойства обоих полимеров изучаются уже давно [1, 2]. Если в полимерной смеси один компонент имеет недостаток, то это можно компенсировать путем введения второго компонента — полимера, обладающего нужным свойством. Морозостойкость можно повысить путем добавления линейного полиэтилена, а износостойкость — полиамида-6. Хрупкость некоторых термопластов успешно устраняется при введении второго компонента — каучука [3, 4].

Полилактид (ПЛА) — линейный полиэфир, который является одним из самых востребованных биоразлагаемых полимеров, тоже имеет ряд серьезных недостатков, препятствующих его широкому использованию [5, 6]. Низкая деформация при разрыве и невысокая ударная прочность по сравнению с другими термопластами значительно ограничивают возможные области применения ПЛА.

Существует три подхода для улучшения свойств полилактида, а именно сополимеризация [7],

пластификация [8] и смешивание ПЛА с эластомерами [9]. Последний метод является наиболее экономичным, эффективным и практичным, поскольку его можно осуществлять с помощью того же оборудования, которое обычно используется в производстве пластмасс.

Натуральный каучук (НК) — это эластомер, образованный мономерами изопрена, получаемыми из латекса, выделяемого главным образом из каучуковых растений (*Hevea brasiliensis*) [10]. Благодаря своей биосовместимости, нетоксичности и эластичным свойствам натуральный каучук считается перспективным для изготовления пленочных материалов.

Существует ряд работ, посвященных исследованию систем полилактид — натуральный каучук. В работе [11] было изучено влияние агентов нуклеации на процесс кристаллизации и структуру смесевых композиций ПЛА/НК. Прочность последних в зависимости от состава композиций была оценена в исследовании [12]. Также были исследованы структура и механические свойства смесевых композиций ПЛА/НК в широком диапазоне концентраций каучука [13].

Известно, что основной проблемой, связанной со смесями ПЛА с синтетическими и натуральными каучуками, является несовместимость и плохая смешиваемость двух полимеров, что может привести к ухудшению свойств материала. С другой стороны, добавление оптимального количества НК в матрицу ПЛА позволит улучшить свойства, увеличив эластичность и ударную вязкость и повысить биоразлагаемость. Известно, что НК подвергается ферментативному гидролизу не менее активно, чем ПЛА.

При добавлении НК в матрицу ПЛА в количестве 5–20 мас. % прозрачность материала мало изменяется [14]. Добавление НК приводит к незначительному желтоватому окрашиванию смеси, и при небольшой толщине получается полупрозрачный материал. Морфология смесей с содержанием 5 или 10 мас. % натурального каучука изменяется незначительно, в то время как при повышении концентрации отмечается различие в размерах доменов НК. Как правило, в бинарной смеси несмешивающихся полимеров размер дисперсной фазы увеличивается в зависимости от содержания второго компонента из-за явлений коалесценции. При смешивании полилактида с каучуком образовавшаяся система представляет собой матрицу ПЛА с диспергированными внутри доменами НК, где последний, обладая эластомерной природой, проявляет себя как гибкий дисперсный наполнитель. При высоких концентрациях дисперсная фаза приведет к развитию инверсии фаз [15].

Проблема оптимальной модификации полилактида добавками НК до конца не решена. Применение небольшого количества эластомера позволяет устранить высокую хрупкость ПЛА, что является важным условием расширения области применения таких материалов.

В основном изучены смесевые композиции ПЛА/НК, полученные из расплава. В текущей работе пленочные образцы ПЛА/НК с содержанием НК в количестве 5–15 мас. % были получены методом полива из раствора. Структуру и морфологию исследуемых композиций сравнивали с соответствующими характеристиками смесевых образцов, полученных из расплава другими исследователями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение образцов

В работе были исследованы пленочные образцы из полилактида марки 4032D производства компании Nature works (USA) со среднечисловой молекулярной массой $1.75 \cdot 10^5$ г/моль и плотностью 1.24 г/см³. Вторым компонентом — натуральный каучук SVR-3L с вязкостью по Муни 50 ± 5 при 100 °C и содержанием поли(цис-1,4-изопрена) 91–96 мас. % был приобретен у компании Vietnam Rubber Group (Vietnam).

Образцы пленок толщиной 120–150 мкм получали из растворов ПЛА и НК в хлороформе марки ХЧ (Компонент-Реактив, Россия). Полилактид и НК растворяли в 100 мл хлороформа в следующем соотношении 100:0, 95:5, 90:10 и 85:15 мас. %. Общая масса растворенных полимеров для каждого образца составляла 9 г. Готовый раствор разливали в чашки Петри и оставляли на 48 ч при температуре окружающей среды $T = (21 \pm 2)$ °C до испарения растворителя. Затем пленочные образцы сушили при температуре 40 °C в течение 2.5 ч для удаления остаточного растворителя.

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса

Молекулярную динамику в аморфных областях полимеров исследовали методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с использованием парамагнитного зонда. Исследование проводили на спектрометре электронного парамагнитного резонанса ЭПР-В (Россия). Стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетрамилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО-1) вводили в пленки из паров при 70 °C. Вращательную подвижность зонда определяли по времени корреляции τ_c , используя формулу [16]

$$\tau_c = \Delta H_+ [(I_+/I_-)^{0.5} - 1] \cdot 6.65 \cdot 10^{-10}, \quad (1)$$

где ΔH_+ — ширина низкочастотной компоненты спектра, I_+/I_- — отношение интенсивностей низкочастотной и высокочастотной компонент соответственно.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Теплофизические характеристики определяли на дифференциальном сканирующем микрокалориметре Polyma 214 компании Netzsch

(Germany). Нагревание и охлаждение образцов осуществлялось в температурном диапазоне 30–200 °С при скорости сканирования 10 град/мин. Навеска образца составляла (5 ± 0.1) мг, калибровку осуществляли по индию с $T_{пл} = 156.6$ °С. Точность измерения температуры – 0.1 °С.

Степень кристалличности $\chi_{кр}$ рассчитывали по формуле

$$\chi_{кр} (\%) = 100(\Delta H_{пл} - \Delta H_{хол.кр}) / \Delta H_{пл}^*, \quad (2)$$

где $\Delta H_{пл}$ и $\Delta H_{хол.кр}$ – теплота плавления и теплота холодной кристаллизации ПЛА, $\Delta H_{пл}^*$ – теплота плавления 100%-ного кристалла ПЛА, равная 93.1 Дж/г [17].

Рентгенодифракционный анализ

Рентгенодифракционное исследование структуры пленок на основе ПЛА проводили в ИБХФ РАН на дифрактометре с оптической фокусировкой рентгеновского пучка и линейным позиционно-чувствительным детектором рентгеновского излучения, устройство которого подробно описано в работе [18]. Использовали рентгеновскую трубку БСВ29Cu с никелевым β -фильтром. Сечение рентгеновского пучка в плоскости образца составляло $\sim 4 \cdot 0.15$ мм². Детектор рентгеновского излучения был установлен с наклоном к образцу под углом $\sim 20^\circ$. Расстояние между образцом и детектором составляло 92 мм. Ширина окна детектора была ограничена щелью до 4 мм для уменьшения инструментальных искажений дифракционной картины. Интенсивность рентгеновской дифракции измеряли в режиме пропускания в диапазоне значений модуля вектора дифракции $0.08 < S < 6$ нм⁻¹ с поправкой на фоновое рассеяние и нормировали таким образом, чтобы максимальное значение интенсивности при $S \approx 1.87$ нм⁻¹ было равно 100 ($S = 2\sin\theta/\lambda$, где 2θ – угол рассеяния; λ – длина волны рентгеновского излучения, равная 0.1542 нм для CuK_α -излучения).

Ядерный магнитный резонанс (¹H-ЯМР)

Протонные спектры ЯМР растворов исследуемых образцов ПЛА и ПЛА/НК в CDCl_3 записывали на импульсном фурье-спектрометре MSL-300 компании Bruker (USA).

Оптическая микроскопия

Морфологию пленочных образцов изучали на оптическом микроскопе BX3M-PSLED компании

Olympus (Japan) с увеличением 200× в отраженном свете.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные особенности полученных пленочных образцов были изучены различными методами. Наличие натурального каучука в матрице ПЛА подтверждено методом ЯМР. В качестве примера приведены протонные спектры ¹H-ЯМР чистого ПЛА и образца, содержащего 10 мас. % НК (рис. 1). На рис. 1а можно видеть два типичных пика: при 1.60 м.д. и 5.13–5.24 м.д., которые относятся к атомам водорода CH_3 - и CH -групп ПЛА соответственно [19]. Пик при 7.2 м.д. принадлежит растворителю (дейтерированному хлороформу). Спектры ¹H-ЯМР образцов пленочных материалов ПЛА/НК с различным содержанием каучука подобны. На спектрах ПЛА/НК (рис. 1б) появляются два дополнительных сигнала: при 1.7 м.д. (атомы водорода метильных групп) и 2.1 м.д. (атомы водорода метиленовых групп) натурального каучука. Пик ненасыщенных метиленовых протонов (5.1 м.д.) цис-звеньев 1,4-изопрена перекрывается с пиком протонов ПЛА.

Методом ЭПР была изучена макромолекулярная подвижность в исследуемой полимерной системе ПЛА/НК (рис. 2). Зонд-радикал вводили при температуре выше температуры стеклования ПЛА, во избежание стеклообразного состояния. Результаты эксперимента представлены в табл. 1. В пленочных образцах ПЛА/НК отношение I_+/I_- и время корреляции зонд-радикала (τ_c) уменьшается, что говорит об увеличении сегментарной подвижности в композитах по сравнению с ПЛА. Подобный эффект наблюдали при изучении структуры нетканых волокнистых материалов ПЛА/НК тех же составов [20].

Теплофизические характеристики были определены методом ДСК. На рис. 3 показаны термограммы плавления образцов чистого ПЛА и ПЛА/НК с различным соотношением компонентов.

Таблица 1. Время корреляции (τ_c) зонд-радикала, введенного в пленочные образцы при $T = 70$ °С

Содержание НК в композитах, %	$\tau_c \cdot 10^{-10} \text{ с}^{-1}$	I_+/I_-
0	52	0.53
5	30	0.38
10	25	0.35
15	18	0.24

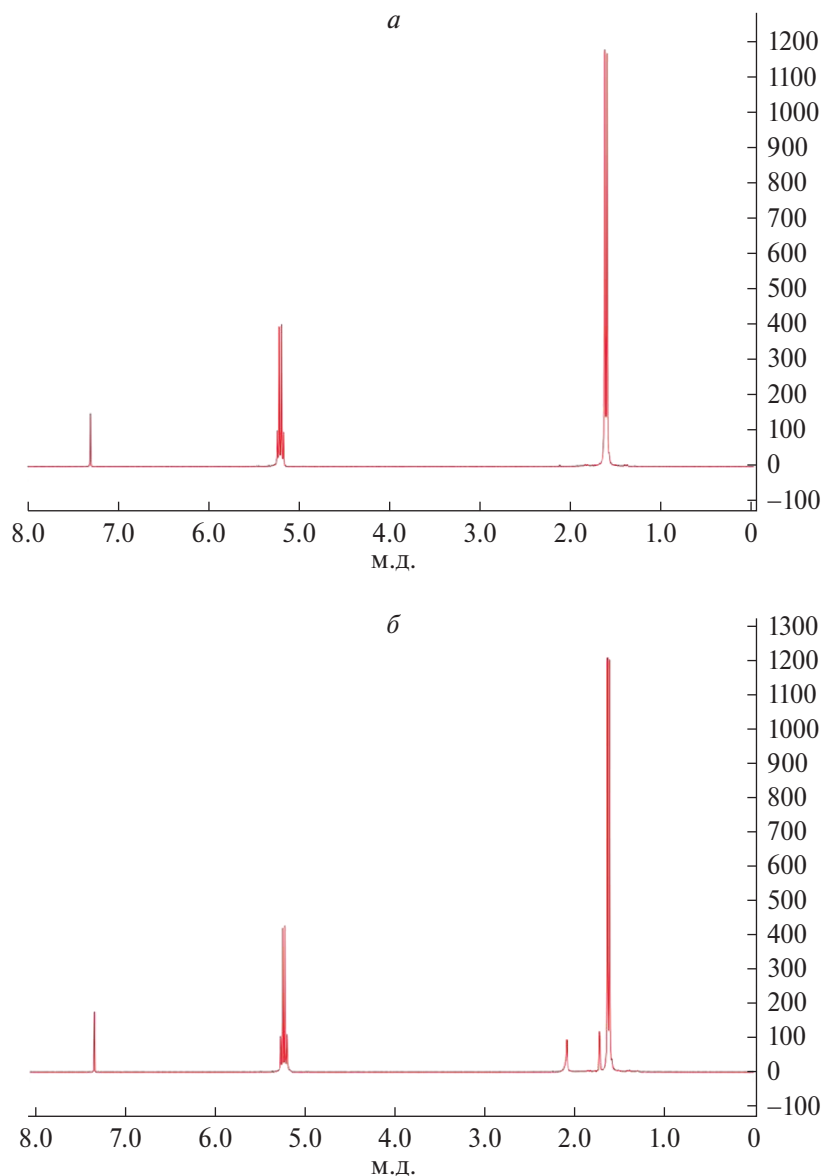
Рис. 1. Спектры ^1H -ЯМР образцов ПЛА (а) и 90ПЛА/10НК (б).

Таблица 2. Теплофизические характеристики пленочных образцов чистого ПЛА и ПЛА/НК

Содержание НК, мас. %	T_c , °C	$T_{пл}$, °C	$T_{хол.кр}$	$\chi_{кр}$, %
0	48	165	82	22
5	(48)	164	—	31
10	(50)	161	—	30
15	(51)	161	—	30

Температура стеклования (T_c) ПЛА в композитах ПЛА/НК становится трудно определяемой, поэтому ее значения приведены в табл. 2 в скобках. Повышение температуры стеклования в композитах на 2–3 °C может быть связано с разницей коэффициентов термического расширения полиме-

ров и наличием межфазных взаимодействий, характерных для смесей полимеров [21, 22]. Авторы, изучавшие смеси ПЛА/НК, полученные методом динамической вулканизации, тоже наблюдали небольшое повышение температуры стеклования и температуры холодной кристаллизации при добавлении вулканизирующего агента [5].

Для изученных пленочных образцов ПЛА/НК, полученных из раствора, при добавлении каучука в матрицу ПЛА на ДСК-кривых исчезает пик холодной кристаллизации ПЛА (рис. 3). Данный эффект может наблюдаться по нескольким причинам. Во-первых, при добавлении НК в матрицу полилактида увеличивается общий объем аморфной фазы в композитах; во-вторых, как правило, при

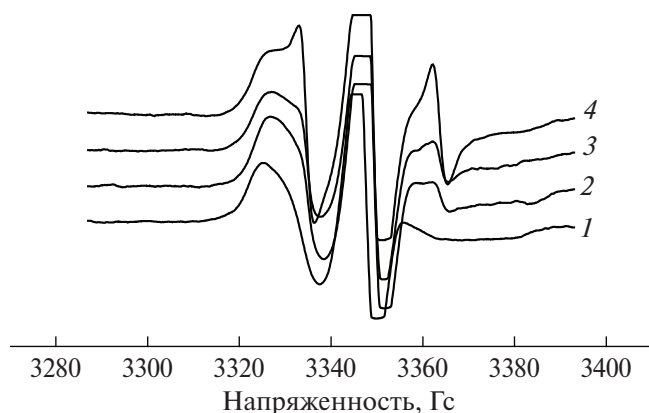


Рис. 2. Спектры ЭПР образцов ПЛА/НК с содержанием НК 0 (1), 5 (2), 10 (3) и 15 (4) мас. %.

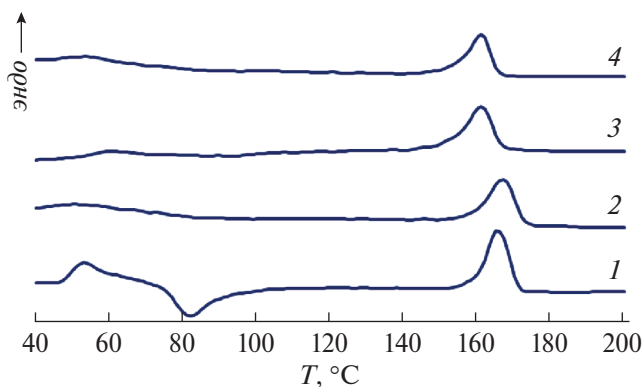


Рис. 3. Термограммы плавления образцов ПЛА/НК с содержанием НК 0 (1), 5 (2), 10 (3) и 15 (4) мас. %.

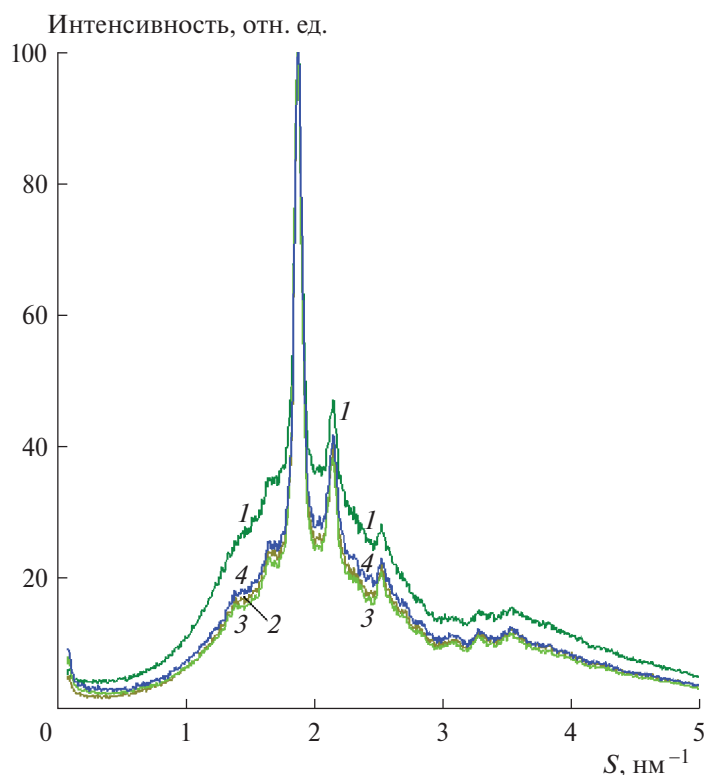


Рис. 4. Дифрактограммы пленочных композиций ПЛА/НК с содержанием НК 0 (1), 5 (2), 10 (3) и 15 (4) мас. %. Измерение на просвет.

повышении доли аморфной фазы в присутствии растворителя, макромолекулы обладают большей сегментарной подвижностью, что также может способствовать более активной укладке цепей в домены кристаллитов [20]. Таким образом, в присутствии НК молекулярные цепи ПЛА успевают уложиться в домены и образовать кристаллическую структуру, не требующую рекристаллизации. Данные, приведенные в табл. 2 показывают, что степень кристалличности $\chi_{кр}$ (%) композитов ПЛА/НК выше, чем $\chi_{кр}$ чистого ПЛА, на 8–9% в зависимости от состава.

Небольшие изменения значений температуры плавления ($T_{пл}$) ПЛА можно объяснить возможной реорганизацией кристаллической фазы во время формирования структуры. Результаты, полученные методом ДСК, согласуются с данными ЭПР: степень кристалличности ПЛА увеличивается в присутствии НК за счет повышения сегментарной подвижности и, по-видимому, более легкой укладки цепей ПЛА в кристаллиты.

Известно, что второй компонент смеси может содержать примеси или остатки катализаторов,

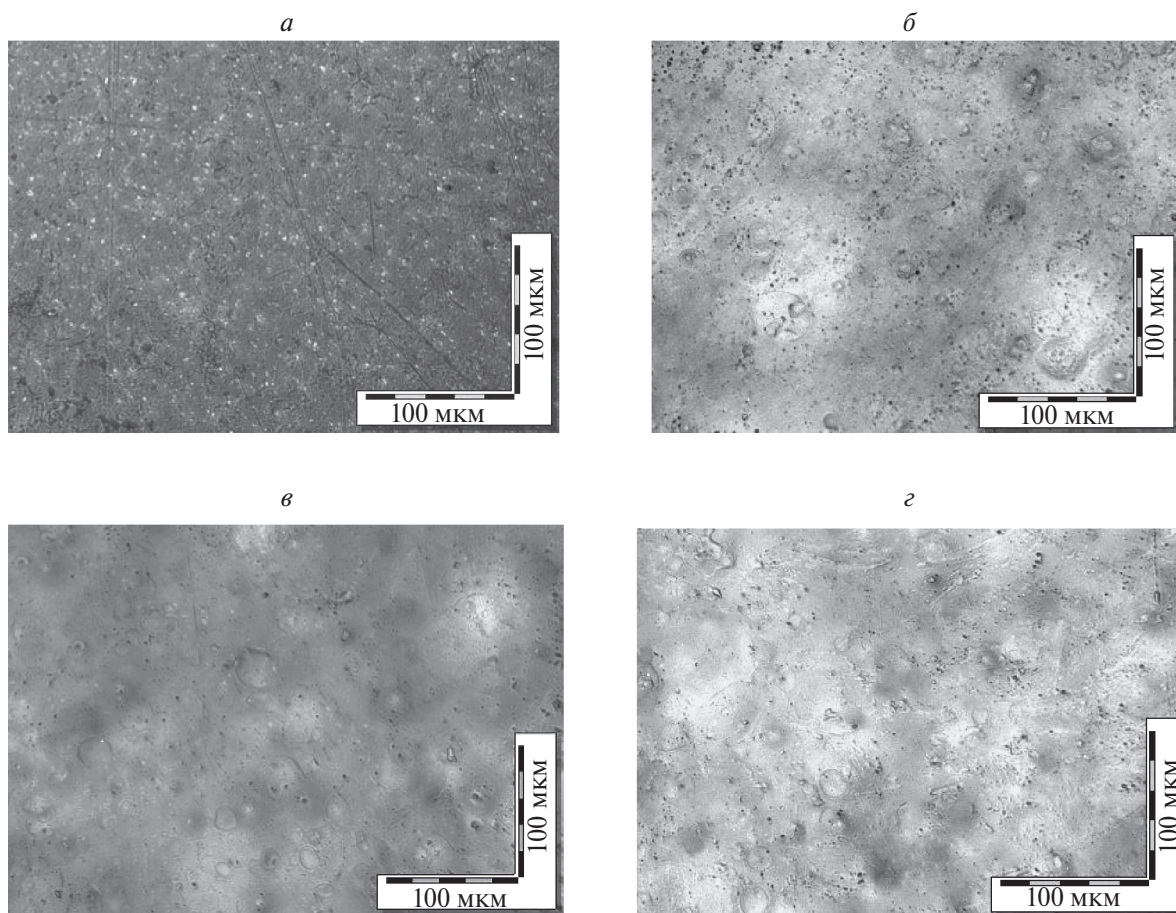


Рис. 5. Микрофотографии пленочных композиций ПЛА/НК с содержанием НК 0 (а), 5 (б), 10 (в) и 15 (г) мас. %.

которые могут служить центрами нуклеации для кристаллизующего полимера, в данном случае — для ПЛА. Однозначно нельзя сказать, является ли НК источником дополнительных центров кристаллизации; для этого необходимо тщательно изучить процесс неізотермической и изотермической кристаллизации композитов ПЛА/НК.

Кристаллическая структура изучаемых образцов была также исследована методом рентгеновской дифракции. Дифрактограммы композитов ПЛА/НК и чистого ПЛА различаются (рис. 4). Для всех пленок наблюдается сильный дифракционный пик при $S \approx 1.87 \text{ нм}^{-1}$ и пик средней интенсивности при $S \approx 2.14 \text{ нм}^{-1}$, которые характерны для α -формы орторомбической кристаллической решетки ПЛА [23, 24]. Четкие дифракционные пики при меньших значениях S на дифрактограмме пленки ПЛА практически отсутствуют. В то же время на дифрактограммах пленок ПЛА/НК в этой области вполне различимы слабые пики при $S \approx 1.38$ и 1.65 нм^{-1} , что свидетельствует о более упорядоченной кристаллической структуре ПЛА в пленках с добавками НК. Анализ полученных дифрактограмм (рис. 4)

показал, что степень кристалличности пленок ПЛА/НК выше, чем у пленки чистого ПЛА. Это коррелирует с данными ДСК (табл. 2).

Следует отметить, что формирование кристаллических образований ПЛА из раствора и расплава различно [24, 25]. При получении пленок из раствора, как правило, на дифрактограммах ПЛА наблюдаются четкие рефлексы α - или α' -формы. Всего для полилактида известны четыре полиморфа: — α -, β -, γ - и δ -формы (δ -форму также называют α' -формой) [26, 27]. На дифрактограммах пленочных образцов ПЛА, полученных из расплава, чаще всего отсутствуют дифракционные максимумы кристаллической фазы ПЛА и наблюдается только очень широкий, диффузный дифракционный максимум в интервале $S \approx 1\text{--}3 \text{ нм}^{-1}$, который свидетельствует о рентгеноаморфной структуре таких образцов [24].

Ученые из Китая изучали фазовую структуру смесей ПЛА/НК, полученных из расплава, с содержанием НК от 10 до 40 мас. %. Хотя метод РДА в их работе [28] не применялся, но исходя из ре-

зультатов ДСК и электронной сканирующей микроскопии, можно ожидать наличие рентгеноаморфной структуры исследуемых смесевых композиций.

Что касается морфологии полученных образцов в текущей работе, то она практически не отличается от морфологии образцов ПЛА/НК, приготовленных смешением из расплава. На рис. 5 представлены микрофотографии ПЛА и образцов с содержанием НК 5–15 мас. %. Добавление каучука в матрицу полилактида приводит к появлению образований в виде капель. Это закономерный процесс, поскольку полилактид и каучук являются термодинамически несовместимыми полимерами [5, 21, 28]. Адгезия между несовместимыми полимерами очень мала, и увеличение вязкого компонента — каучука способствует появлению диспергированных капель в матрице полилактида. По мере повышения содержания НК количество и размеры капель увеличиваются. Однако при большой степени наполнения (~20 мас. % и более) может наблюдаться процесс коалесценции, и тогда закономерности структурообразования и изменения свойств могут отличаться от зависимостей при малых степенях наполнения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пленочные образцы ПЛА/НК, полученные из раствора, были исследованы различными методами. Поскольку ПЛА и НК — это термодинамически несовместимые полимеры, то морфология образцов ПЛА/НК, полученных из расплава и раствора, подобна.

Определено, что в отличие от аналогичных образцов, полученных из расплава, термограммы плавления композиций с содержанием 5, 10 и 15 мас. % НК не имеют пика холодной кристаллизации полилактида. Этот эффект может наблюдаться благодаря увеличению доли аморфной фазы в образцах и повышению сегментарной подвижности при кристаллизации из раствора. Методом ЭПР показано уменьшение времени корреляции зонд-радикала, что свидетельствует о снижении жесткости полимерной системы.

Как правило, пленочные образцы ПЛА/НК, полученные из расплава, рентгеноаморфны. Для всех пленок, исследуемых в данной работе, наб-

людаются пики, характерные для α -формы орторомбической кристаллической решетки ПЛА.

Работа выполнена с использованием приборов Центра коллективного пользования (ЦКП ИБХФ РАН) “Новые материалы и технологии”, Центра коллективного пользования РЭУ им. Г.В. Плеханова и Центра коллективного пользования МИРЭА — Российского технологического университета.

А.В. Кривандин, С.Г. Карпова благодарят Министерство науки и высшего образования Российской Федерации за поддержку темы № 122041300207-2 ИБХФ РАН. Ю.В. Тертышная, М.В. Подзорова благодарят РЭУ им. Г.В. Плеханова за финансовую поддержку исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тертышная Ю.В., Хватов А.В., Попов А.А. // Хим. физ. 2022. Т. 41. № 2. С. 86.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22020133>
2. Rogovina S., Zhorina L., Gatin A. et al. // Polymers. 2020. V. 12. P. 1088.
<https://doi.org/10.3390/polym12051088>
3. Варьян И.А., Колесникова Н.Н., Попов А.А. // Хим. физика 2022. Т. 40. № 12. С. 42.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21120153>
4. Zhang C., Wang W., Huang Y. et al. // Materials and Design. 2013. V. 45. P. 198.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.09.024>
5. Sia W.-L., Yuana W.-Q., Lia Y.-D., Chenb Y.-K., Zengabc J.-B. // Polymer Test. 2018. V. 65. P. 249.
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.11.030>
6. Роговина С.З., Алексанян К.В., Владимиров Л.В., Берлин А.А. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 9. С. 39.
<https://doi.org/10.1134/S0207401X19090097>
7. Lan X., Li X., Liu Z. et al. // J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 2013. V. 50. P. 861.
8. Tee Y.B., Talib R.A., Abdan K. et al. // Agric. Agric. Sci. Proc. 2014. V. 2. P. 289.
<https://doi.org/10.1016/j.aaspro.2014.11.041>
9. Alias N.F., Ismail H. // Polym.-Plast. Technol. Mater. 2019. V. 58. P. 1399.
<https://doi.org/10.1080/25740881.2018.1563118>
10. Ali Shah A., Hasan F., Shah Z., Kanwal N., Zeb S. // Intern. Biodeterior. Biodegrad. 2013. V. 83. P. 145.
<https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.05.004>
11. Suksut B., Deeprasertkul C. // J. Polym. Environ. 2010. V. 19. P. 288.
<https://doi.org/10.1007/s10924-010-0278-9>
12. Ishida S., Nagasaki R., Chino K., Dong T., Inoue Y. // J. Appl. Polym. Sci. 2009. V. 113. P. 558.
<https://doi.org/10.1002/app.30134>
13. Bitinis N., Verdejo R., Cassagnau P., Lopez-Manchado M. // Mater. Chem. Phys. 2011. V. 129. P. 823.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.05.016>

14. *Garlotta D.* // *J. Polym. Environ.* 2001. V. 9. P. 63.
<https://doi.org/10.1023/A:1020200822435>
15. *Ольхов А.А., Гольдмитрах М.А., Шибряева Л.С., Тертышная Ю.В. и др.* // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2016. Т. 24. № 5. С. 633.
<https://doi.org/10.15372/KhUR20160506>
16. *Zhou X., Feng J.C., Yi J. J., Wang L.* // *Mater. Design.* 2013. V. 49. P. 502.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.01.069>
17. *Auras R., Harte B., Selke S.* // *Macromol. Biosci.* 2004. V. 4. P. 835.
<https://doi.org/10.1002.MABI.200400043>
18. *Krivandin A.V., Solov'eva A.B., Glagolev N.N., Shatalova O.V., Kotova S.L.* // *Polymer.* 2003. V. 44. P. 5789.
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00588-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00588-3)
19. *Казарина О.В., Морозова А.Г., Федюшкин И.Л.* // *Высокомолекуляр. соединения. Б.* 2021. Т. 63. № 2. С. 83.
<https://doi.org/10.31857/S2308113921020054>
20. *Tertyshnaya Y., Karpova S., Moskovskiy M., Dorokhov A.* // *Polymers.* 2021. V. 13. P. 2232.
<https://doi.org/10.3390/polym13142232>
21. *Кулезнев В.Н.* Смеси полимеров. М.: Химия, 1980..
22. *Тертышная Ю.В., Карпова С.Г., Подзорова М.В.* // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 9. С. 50.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21090090>
23. *Zhang L., Zhao G., Wang G.* // *Polymers.* 2021. V. 13. 3280.
<https://doi.org/10.3390/polym13193280>
24. *Тертышная Ю.В., Кривандин А.В., Шаталова О.В.* // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 1. С. 43.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23010120>
25. *Тертышная Ю.В., Карпова С.Г., Шаталова О.В., Кривандин А.В., Шибряева Л.С.* // *Высокомолекуляр. соединения. А.* 2016. Т. 58. № 1. С. 54.
<https://doi.org/10.7868/S2308112016010119>
26. *Wang H., Zhang J., Tashiro K.* // *Macromolecules.* 2017. V. 50. P. 3285.
27. *Cartier L., Okihara T., Ikada Y., Tsuji H., Puiggali J., Lotz B.* // *Polymer.* 2000. V. 41. P. 8909.
28. *Xu C., Yuan D., Fu L., Chen Y.* // *Polym. Test.* 2014. V. 37. P. 94.
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.05.005>

STRUCTURAL FEATURES OF POLYLACTIDE AND NATURAL RUBBER FILMS PRODUCED BY SOLUTION CASTING

Yu. V. Tertyshnaya^{a,*}, M. V. Podzorova^{a,b}, S. G. Karpova^a, A. V. Krivandin^a

^a*Emanuel Institute of Biochemical Physics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

^b*Plekhanov Russian University of Economics, Moscow, Russia*

*E-mail: terj@rambler.ru

Composite film samples of polylactide-natural rubber with a rubber content of 5, 10 and 15 wt. % were obtained by the solution method. The study of morphology showed the presence of rubber inclusions in the form of drops in the polylactide matrix. Thermophysical characteristics were determined by differential scanning calorimetry. It was determined that when rubber was added, the peak of cold crystallization of polylactide disappears on melting thermograms, the melting temperature decreases by 1–4°C compared to 100% polylactide. The structure of the obtained compositions was studied by nuclear magnetic resonance, electron paramagnetic resonance, and X-ray diffraction. The diffraction patterns of the samples contain reflections characteristic of the crystalline α -form of polylactide.

Keywords: polylactide, melting temperature, degree of crystallinity, X-ray diffraction, correlation time, ¹H-NMR spectra.

REFERENCES

1. Yu. V. Tertyshnaya, A. V. Khvatov, A. A. Popov, Russ. J. Phys. Chem. B **16** (1), 162 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122010304>
2. S. Rogovina, L. Zhorina, A. Gatin, et al., Polym. **12**, 1088 (2020). <https://doi.org/10.3390/polym12051088>
3. I. A. Var'yan, N. N. Kolesnikova, A. A. Popov, Russ. J. Phys. Chem. B **15** (6), 1041 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1990793121060257>
4. C. Zhang, W. Wang, Y. Huang, et al., Mater. Design. **45**, 198 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.09.024>
5. W-L. Sia, W-Q. Yuana, Y-D. Lia, et al., Polym. Test. **65**, 249 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.11.030>
6. S. Rogovina, K.V. Aleksanyan, L. V. Vladimirov, et al., Russ. J. Phys. Chem. B **13** (5), 812 (2019). <https://doi.org/10.1134/S1990793119050099>
7. X. Lan, X. Li, Z. Liu, et al., J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. **50**, 861 (2013).
8. Y. B. Tee, R. A. Talib, K. Abdan, et al., Agric. Agric. Sci. Proc. **2**, 289 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.aaspro.2014.11.041>
9. N. F. Alias, H. Ismail, Polym.-Plast. Technol. Mater. **58**, 1399 (2019). <https://doi.org/10.1080/25740881.2018.1563118>
10. A. Ali Shah, F. Hasan, Z. Shah, et al., Int. Biodeterior. Biodegrad. **83**, 145 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.05.004>
11. B. Suksut, C. Deeprasertkul, J. Polym. Environ. **19**, 288 (2010). <https://doi.org/10.1007/s10924-010-0278-9>
12. S. Ishida, R. Nagasaki, K. Chino K., et al., J. Appl. Polym. Sci. **113**, 558 (2009). <https://doi.org/10.1002/app.30134>
13. N. Bitinis, R. Verdejo, P. Cassagnau, et al., Mater. Chem. Phys. **129**, 823 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.05.016>
14. D. Garlotta, J. Polym. Environ. **9**, 63 (2001). <https://doi.org/10.1023/A:1020200822435>
15. A. A. Ol'hov, M. A. Gol'dshtrah, L. S. Shibryeva, et al., Chem. Sustainable Developm. **24** (5), 633 (2016).
16. X. Zhou, J. C. Feng, J. J. Yi, et al., Mater. Design. **49**, 502 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.01.069>
17. R. Auras, B. Harte, S. Selke, Macromol. Biosci. **4**, 835 (2004). <https://doi.org/10.1002/MABI.200400043>
18. A. V. Krivandin, A. B. Solov'eva, N. N. Glagolev, et al., Polym. **44**, 5789 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00588-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00588-3)
19. O. V. Kazarina, A. G. Morozova, I. L. Fedyskin, Polym. Sci. **63** (2), 83 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1560090421020056>
20. Y. Tertyshnaya, S. Karpova, M. Moskovskiy M., et al., Polym. **13**, 2232. (2021). <https://doi.org/10.3390/polym13142232>
21. V. N. Kuleznev Mixtures of polymers, Moscow, Chemistry, 304 p. (1980)
22. Yu. V. Tertyshnaya, S. G. Karpova, M. V. Podzorova, Russ. J. Phys. Chem. B. **15** (5), 854 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1990793121050092>
23. L. Zhang, G. Zhao, G. Wang, Polym. **13**, 3280 (2021). <https://doi.org/10.3390/polym13193280>
24. Yu. V. Tertyshnaya, A.V. Krivandin, O. V. Shatalova, Russ. J. Phys. Chem. B. **17** (1), 171 (2023). <https://doi.org/10.1134/S1990793123010128>
25. Yu. V. Tertyshnaya, S.G. Karpova, O.V. Shatalova, et al., Polym. Sci. A. **58** (1), 50 (2016). <https://doi.org/10.1134/S0965545X16010119>
26. H. Wang, J. Zhang, K. Tashiro, Macromolec. **50**, 3285 (2017).
27. L. Cartier, T. Okihara, Ikada Y., Tsuji H., Puiggali J., Lotz B. Polym. **41**, 8909. (2000)
28. C. Xu, D. Yuan, L. Fu, et al., Polym. Test **37**, 94 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.05.005>