EDN: ZVOZDT
УДК 577.1 *2.2.6*

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ СКАНИРУЮЩАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ПОЛИЛАКТИДА С ПИРОГЕННЫМ ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ РАЗЛИЧНОГО ПРОЦЕНТНОГО СОДЕРЖАНИЯ

Карулина Е.А.[1], Игнатьева Д.А.[2], Загидуллина И.А.[3]

[1] Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена
191186, г. Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, д. 48

[2] Санкт-Петербургский Политехнический Университет Петра Великого
195220, г. Санкт-Петербург, Гражданский пр., д. 28

[3] Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Респ. Татарстан, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68

Аннотация. В данной работе методом ДСК исследовано влияние 2% и 4% SiO_2 на термические характеристики PLA. Установлено, что температура стеклования PLA и его композитов практически не зависит от концентрации SiO_2 и составляет (65 ± 1) °C. Добавление SiO_2 незначительно влияет на изменение энтропии при релаксационном переходе из стеклообразного в высокоэластичное состояние, что свидетельствует о его воздействии на упорядоченность полимерной структуры PLA.

Ключевые слова: полилактид, композит, диоксид кремния, полимер, калориметрия.

Введение

Растущий интерес к биоразлагаемому полилактиду (*PLA*) обусловлен широким спектром его применений: упаковка, биомедицина и аддитивные технологии (3D-печать). Термические свойства *PLA* влияют на механические характеристики и технологичность изделий из этого полимера, а процессы, происходящие при нагревании, определяют поведение *PLA* в различных условиях эксплуатации и переработки данного биополимера.

В данной работе представлено исследование термических характеристик *PLA* и его композитов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). ДСК является методом термического анализа, сочетающий в себе принципы традиционной равновесной калориметрии и динамического анализа тепловых процессов [1]. Детальный анализ результатов позволит установить взаимосвязь между составом композитов и их термическими характеристиками.

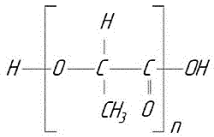
Материалы и методы

Объектами исследования являлись пленки *PLA* и композиты на его основе с мелкодисперсным наполнителем (2% и 4%) – пирогенным диоксидом кремния (SiO_2). Характеристики исследуемых образцов представлены в табл. 1.

Полимерные образцы были получены методом прямого прессования на оборудовании Gotech GT-7014-H10C согласно требованиям ГОСТ 12019-66 при следующих условиях: температура нагрева 200 °C, давление 35 МПа, время предварительного нагрева 20 мин, время выдержки под давлением 5 мин, время охлаждения 2 мин [2]. Термический анализ образцов проводился на экспериментальной установке *DSC131 evo* (*Setaram*, Франция),

обеспечивающая возможность исследования в широком температурном диапазоне от -170 °С до 700 °С.

Таблица 1. Характеристики исследуемых материалов и образцов [2]

Материал	Марка, стандарт	Химическая формула	Свойства
Поилактид (*PLA*)	Nature Works 40320		Плотность: 1,24 г/см^3, Температура плавления: 155 – 180 °С, Толщина: 145 – 220 мкм
Диоксид кремния	А-175, ГОСТ 14922-77	SiO_2	Плотность: 2,15 г/см^3, Размер частиц: 5 – 40 нм

Результаты исследования

На кривой ДСК, показывающей зависимость теплового потока от температуры для исходного *PLA* (от 0 °С до 190 °С), можно выделить четыре характерные области (рис. 1) [3].

Первая область, локализованная около 67 °С, свидетельствует о процессе перехода данного полимера из стеклообразного состояния в высокоэластичное (рис. 1, обл. 1). Стоит отметить, что данный релаксационный переход не является фазовым и не сопровождается тепловыделением или теплопоглощением [4].

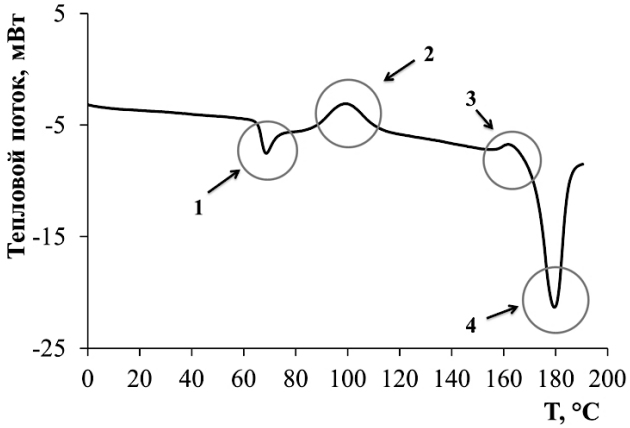


Рис.1. Зависимость теплового потока от температуры для исходной пленки *PLA* (без наполнителя)

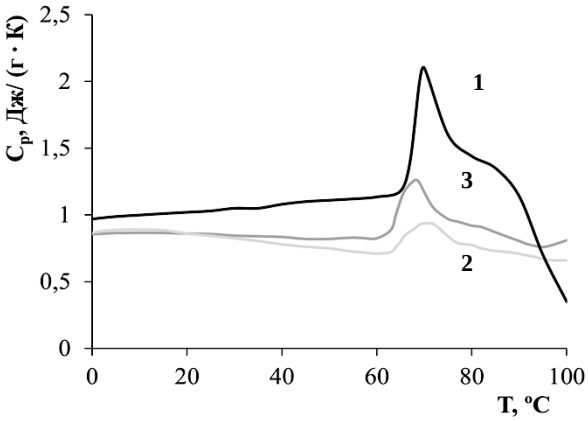


Рис.2. Зависимость удельной теплоемкости от температуры для: 1 – исходного *PLA*, 2 – *PLA* + 2% SiO_2, 3 – *PLA* + 4% SiO_2

В температурной области 90 – 160 °С регистрируются два процесса (рис.1, обл.2 и 3), сопровождающиеся выделением теплоты. Первый экзотермический пик (нарастающий и достигающий максимума около 100 °С), идентифицируемый как «холодная» кристаллизация [5], отражает процесс образования кристаллических «зародышей» преимущественно между ближайшими звеньями макромолекул в аморфных областях полимера (рис.1, обл.2). При дальнейшем нагреве наблюдается еще один этап кристаллизации, которой проявляется на кривых ДСК также в виде экзотермического пика при 160 °С (рис.1, обл. 3).

Эндотермический пик при 180 °С на кривой ДСК (рис. 1, обл. 4) соответствует процессу плавления, который является фазовым переходом первого рода и сопровождается изменениями внутренней энергии, энтропии и энтальпии [6], что хорошо согласуется с литературными данными [2]. Процесс плавления полимеров происходит в температурном интервале, ширина которого зависит от регулярности строения макромолекул и термической предыстории образца.

Анализ первого участка кривой ДСК (рис. 1, обл. 1) позволил выявить температуру стеклования (T_g) исходного *PLA*, которая составила 67 °С. Внедрение 2 % и 4 % SiO_2 не оказывает существенного влияния на T_g и в пределах погрешности составляет (65 ± 1) °С (табл. 2). При нагревании образца в процессе релаксационного перехода из стеклообразного в высокоэластичное состояние увеличивается неупорядоченность системы, что в свою очередь приводит к росту энтропии. В области стеклования увеличивается теплоёмкость, что на кривой ДСК проявляется в виде S-образного перегиба (рис. 2). Зависимость удельной теплоёмкости от температуры позволят оценить изменение энтропии:

$$dS = \frac{dQ}{T} S = \frac{dQ}{dT}\frac{dT}{T}, \quad (1)$$

$$C_m = \frac{dQ}{dT}, \quad (2)$$

$$\Delta S_m = C_m \frac{\Delta T}{T}, \quad (3)$$

где ΔS_m – удельное изменение энтропии, C_m – удельная теплоёмкость.

В табл. 2 представлены значения изменения энтропии для исходного *PLA* и композитов на его основе.

Таблица 2. Температуры стеклования и изменение энтропии исходного *PLA* и композитов на его основе

Исследуемый образец	**Температура стеклования,** °С	**Изменение энтропии,** Дж/г·К
Исходный *PLA*	67 ± 1	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$
PLA + 2% SiO_2	65 ± 1	$2{,}2 \cdot 10^{-2}$
PLA + 4% SiO_2	65 ± 1	$2{,}3 \cdot 10^{-2}$

Заключение

В диапазоне температур от 0 °С до 190 °С на кривой теплового потока от температуры для исходного *PLA* наблюдается четыре характерные области. Процесс в районе температуры (65 ± 1) °С связан с релаксационным переходом из стеклообразного в высокоэластичное состояние, при этом температура стеклования не зависит от объёмного содержания

наполнителя. Наблюдается слабое изменение энтропии в композитных пленках *PLA* в зависимости от массового содержания наполнителя, что может быть связанно с незначительным влиянием наполнителя на степень неупорядоченности структуры полимера.

Благодарности. Исследование выполнено за счёт внутреннего гранта РГПУ им. А. И. Герцена 87-ВГ.

Список литературы

1. Берштейн В. А., Егоров В. М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров // Л.: Химия, 1990. – 256 с.
2. Загидуллина И. А., Гужова А. А., Карулина Е. А., Кулемина С. М. The effect of PLA-based composite material history on its electret properties // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2025. №2. URL: https://cyberleninka.ru/article/n/the-effect-of-pla-based-composite-material-history-on-its-electret-properties
3. Игнатьева Д. А. Механизмы релаксации заряда в композитных пленках на основе полилактида: дис. ... канд. физ.-мат. наук. / Д.А. Игнатьева; Санкт-Петербург, 2017. – 144 с.
4. Кузнецов Е. В. Практикум по химии и физике полимеров / Е. В. Кузнецов. – М.: Химия, 1977. – 256 с.
5. Каргин В. А. Энциклопедия полимеров / В. А. Каргин. – М.: Изд-во.: «Советская энциклопедия», 1977. – Т. 3. – 575 с.
6. Колесов В. П. Основы термохимии / В. П. Колесов. – М.: Изд-во МГУ, 1996. – 205 с.

DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY OF POLYLACTIDE POLYMER FILMS WITH PYROGENIC SILICON DIOXIDE OF DIFFERENT PERCENTAGE CONTENT

Karulina E.A.[1], Ignateva D.A.[2], Zagidullina I.A.[3]

[1] Herzen State Pedagogical University of Russia
building 48, Moika River Embankment, St. Petersburg, 191186, Russian Federation

[2] Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
building 28, Grazhdansky Ave., St. Petersburg, 195220, Russian Federation

[3] Kazan National Research Technological University
building 68, Karl Marx Street, 420015, Kazan, Russian Federation

Absrtact. In this work, the effect of 2% and 4% SiO2 on the thermal characteristics of PLA using the DSC method was studied. It was found that the glass transition temperature of PLA and its composites was practically independent of the SiO_2 concentration and is (65 ± 1) °C. The addition of SiO_2 had little effect on the entropy change during the relaxation transition from the glassy to the highly elastic state, indicating its effect on the PLA polymer structure ordering.

Keywords: polylactic acid, composite, silicon dioxide, polymer, calorimetry.

Материалы представлены на Международной научно-практической конференции «Современные подходы и практические инициативы в инженерных науках» (г. Казань, 2-3 октября 2025 года).

Статья представлена в редакцию 15 августа 2025 г.