

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% SiO₂ на термические характеристики PLA. Установлено, что температура стеклования PLA и его композитов практически не зависит от концентрации SiO₂ и составляет (65 ± 1) °C. Добавление SiO₂ 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 (*SiO₂*). 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 °C до 700 °C.

Таблица 1. Характеристики исследуемых материалов и образцов [2]

Материал	Марка, стандарт	Химическая формула	Свойства
Поилактид (PLA)	Nature Works 40320	$\text{H} \left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{O} - \text{C} - \text{C} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \end{array} \right]_n \text{OH}$	Плотность: 1,24 г/см ³ , Температура плавления: 155 – 180 °C, Толщина: 145 – 220 мкм
Диоксид кремния	A-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 °C до 190 °C), можно выделить четыре характерные области (рис. 1) [3].

Первая область, локализованная около 67 °C, 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].

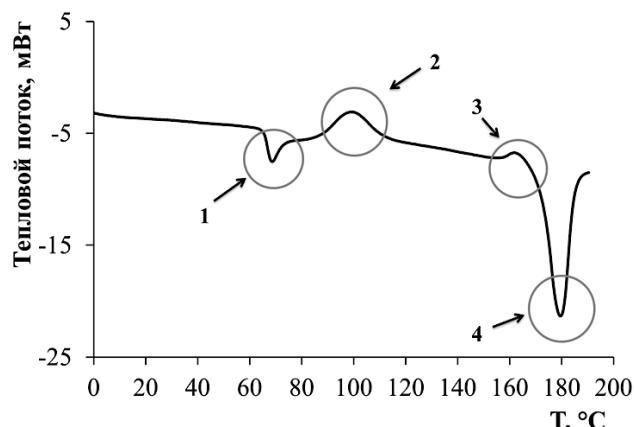


Рис.1. Зависимость теплового потока от температуры для исходной пленки PLA (без наполнителя)

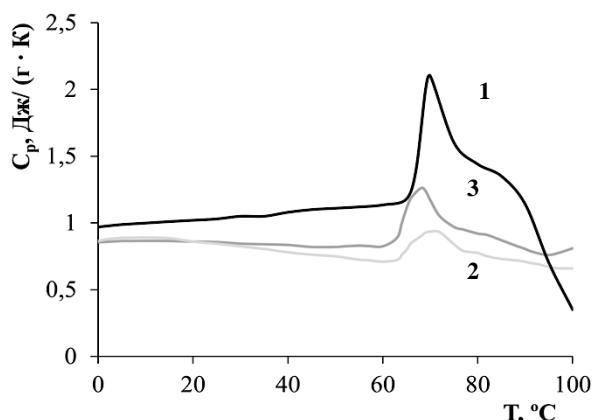


Рис.2. Зависимость удельной теплоемкости от температуры для: 1 – исходного PLA, 2 – PLA + 2% SiO₂, 3 – PLA + 4% SiO₂

В температурной области 90 – 160 °C регистрируются два процесса (рис.1, обл.2 и 3), сопровождающиеся выделением теплоты. Первый экзотермический пик (нарастающий и достигающий максимума около 100 °C), 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 °C (рис.1, обл. 3).

Эндотермический пик при 180 °C на кривой ДСК (рис. 1, обл. 4) соответствует процессу плавления, который является фазовым переходом первого рода и сопровождается изменениями внутренней энергии, энтропии и энタルпии [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 °C. Внедрение 2 % и 4 % SiO_2 не оказывает существенного влияния на T_g и в пределах погрешности составляет (65 ± 1) °C (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 позволяют 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, °C	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 °C до 190 °C на кривой теплового потока от температуры для исходного PLA наблюдается четыре характерные области. Процесс в районе температуры (65 ± 1) °C 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 связано 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 SiO₂ concentration and is (65 ± 1) °C. The addition of SiO₂ 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.