

<http://doi.org/10.32864/polymmattech-2023-9-2-48-54>

УДК 620.22:678.6

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ МОДИФИКАТОРОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА L-ПОЛИЛАКТИДА. ЧАСТЬ I. ВЛИЯНИЕ ТАЛЬКА И ЭПОКСИДИРОВАННОГО СОЕВОГО МАСЛА

Ю. М. КРИВОГУЗ⁺, В. В. ШЕВЧЕНКО, О. А. МАКАРЕНКО

Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого НАН Беларуси, ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь

Цель работы — изучение теплофизических и релаксационных свойств композитов на основе L-полилактида (ПЛА) с различным содержанием эпоксидированного соевого масла (ЭСМ) и минерального наполнителя (талька).

Композиты ПЛА с тальком и ЭСМ готовили путем компаундирования в двухшнековом экструдере при температуре расплава в зонах смешения и выдавливания 190 °С. Количество ЭСМ в объеме ПЛА составляло 3, 5, 10, 15 и 20 мас.%. Концентрация талька в ПЛА варьировали от 3 мас.% до 10 мас.%. Влияние талька и ЭСМ на теплофизические и релаксационные свойства ПЛА исследовалось методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и динамического механического анализа (ДМА). Показано, что под действием талька происходит перестройка кристаллических областей ПЛА, приводящая к ускорению процесса холодной кристаллизации, формированию более мелких и дефектных кристаллитов, росту теплоты плавления, а также увеличению степени кристалличности исследуемых ПЛА композиций.

Добавки ЭСМ способствуют увеличению подвижности макроцепей ПЛА, что проявляется в снижении температуры стеклования и температуры холодной кристаллизации. ЭСМ обеспечивают также повышение плотности упаковки кристаллитов ПЛА и не влияют на размеры и дефектность кристаллических образований. Обнаружено, что на термограммах охлаждения ПЛА при добавлении ЭСМ в количестве 3,0 мас.% и 5,0 мас.% наблюдаются экзотермические пики кристаллизации из расплава ПЛА с максимумами при 93,6 °С, тогда как на термограммах охлаждения исходного ПЛА и других исследуемых ПЛА композиций процессы кристаллизации из расплава не регистрируются.

Анализ релаксационных спектров показал, что структура композитов ПЛА, формирующаяся при использовании в качестве модификаторов талька и ЭСМ, способствует облегчению диссипации энергии, приложенной к образцам вследствие образования неоднородностей и нерегулярностей аморфной и кристаллической фаз, а также возникновению дополнительных источников внутреннего трения.

Ключевые слова: полилактид, тальк, эпоксидированное соевое масло, композит, ДСК-анализ, ДМА, теплофизические и релаксационные характеристики.

STUDY OF THE INFLUENCE OF DIFFERENT NATURE MODIFIERS ON THE THERMOPHYSICAL AND RELAXATION PROPERTIES OF L-POLYLACTIDE. PART I. EFFECTS OF TALC AND EPOXIDATED SOYBEAN OIL

YU. M. KRIVOGUZ⁺, V. V. SHEVCHENKO, O. A. MAKARENKO

V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus, Kirov St., 32a, 246050, Gomel, Belarus

⁺Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: yurikriv@tut.by

The purpose of this work is to study the thermophysical and relaxation properties of composites based on L-poly lactide (PLA) with different contents of epoxidized soybean oil (ESO) and mineral filler (talc).

Compositions of PLA with talc and ESO were prepared by compounding these components in a TSSK-35/40 twin-screw extruder at a melt temperature in the mixing and squeezing zones of 190 °C. The amount of ESO in the PLA volume was 3, 5, 10, 15, and 20 wt.%. The concentration of talc in PLA varied from 3 wt.% to 10 wt.%. The influence of talc and epoxidized soybean oil (ESO) on the thermophysical and relaxation properties of L-poly lactide (PLA) was studied by differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical analysis (DMA).

It is shown that under the action of talc, the crystalline regions of PLA are rearranged, leading to an acceleration of the cold crystallization process, formation of smaller and defective crystallites, an increase in the heat of fusion, and an increase in the degree of crystallinity of the studied PLA compositions.

ESO additives increase the mobility of PLA macrochains, which manifests itself in a decrease in the glass transition temperature and cold crystallization temperature. ESO also provide an increase in the packing density of PLA crystallites and do not affect the size and defectiveness of crystalline formations. It was found that exothermic peaks of crystallization from the PLA melt with maxima at 93.6 °C are observed on the thermograms of PLA cooling when ESO is added in an amount of 3.0 wt.% and 5.0 wt.%, while on the thermograms of cooling of the original PLA and other studied PLA compositions crystallization processes from the melt are not recorded.

An analysis of the relaxation spectra showed that the structure of PLA composites, which is formed when talc and ESO are used as modifiers, facilitates the dissipation of the energy applied to the samples due to the formation of inhomogeneities and irregularities of the amorphous and crystalline phases, as well as the appearance of additional sources of internal friction.

Keywords: polylactide, talc, epoxidized soybean oil, composite, DSC analysis, DMA, thermophysical and relaxation characteristics.

Поступила в редакцию 15.03.2023

© Ю. М. Кривогуз, В. В. Шевченко, О. А. Макаренко, 2023

Для приобретения полного текста статьи, обращайтесь в [редакцию журнала](#)
Full text of articles can be purchased from the editorial office

Адрес редакции: ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь
Телефон/факс: +375 (232) 34 06 36 / 34 17 11

Address: Kirov St., 32a, 246050, Gomel, Belarus
Phone: +375 (232) 34 06 36. Fax: +375 (232) 34 17 11

E-mail: polmattex@gmail.com
Web: <http://mpri.org.by/izdaniya/pmt/>

Образец цитирования:

Кривогуз Ю. М., Шевченко В. В., Макаренко О. А. Изучение воздействия модификаторов различной природы на теплофизические и релаксационные свойства L-полилактида. Часть I. Влияние талька и эпоксирированного соевого масла // Полимерные материалы и технологии. 2023. Т. 9, № 2. С. 48–54. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2023-9-2-48-54>

Citation sample:

Krivoguz Yu. M., Shevchenko V. V., Makarenko O. A. Izuchenie vozdeystviya modifikatorov razlichnoy prirody na teplofizicheskie i relaksatsionnye svoystva L-polilaktida. Chast' I. Vliyanie tal'ka i epoksidirovannogo soevogo masla [Study of the influence of different nature modifiers on the thermophysical and relaxation properties of L-poly lactide. Part I. Effects of talc and epoxidated soybean oil]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2023, vol. 9, no. 2, pp. 48–54. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2023-9-2-48-54>

Литература

1. Gupta B., Revagade N., Hilborn J. Poly(lactic acid) fiber: An overview // *Progress Polymer Science*, 2007, vol. 32, is. 4, pp. 455–482. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2007.01.005
2. Auras R., Harte B., Selke S. An Overview of Poly lactides as Packaging Materials // *Macromolecular Bioscience*, 2004, vol. 4, is. 9, pp. 835–864. doi: 10.1002/mabi.200400043
3. Zhao Xipo, Hu Huan, Wang Xin, Yu Xiaolei, Zhou Weiyi, Peng Shaoxian. Super tough poly(lactic acid) blends: a comprehensive review // *RSC Adv.*, 2020, vol.10, is. 22, pp. 13316–13368. doi: 10.1039/D0RA01801E
4. Labrecque L. V., Kumar R. A. Dave V., Gross R. A., McCarthy S. P. Citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid) // *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, vol. 66, is. 8, pp. 1507–1513. doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(19971121)66:8<1507::AID-APP11>3.0.CO;2-0
5. Hu Y., Hu Y.S., Topolkaev V., Hiltner A., Baer E. Crystallization and phase separation in blends of high stereoregular poly(lactide) with poly(ethylene glycol) // *Polymer*, 2003, vol. 44, is. 19, pp. 5681–5689. doi: 10.1016/S0032-3861(03)00609-8
6. Kulinski Z., Piorkowska E., Gadzinowska K., Stasiak M. V. Plasticization of Poly(l-lactide) with Poly(propylene glycol) // *Biomacromolecules*, 2006, vol. 7, is. 7, pp. 2128–2135. doi: 10.1021/bm060089m
7. Ljungberg N., Wesslen B. Preparation and properties of plasticized poly(lactic acid) films // *Biomacromolecules*, 2005, vol. 6, is. 3, pp. 1789–1796. doi: 10.1021/bm050098f
8. Ljungberg N., Andersson T., Wesslen B. Film extrusion and film weldability of poly(lactic acid) plasticized with triactin and tributyl citrate // *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, vol. 88, is. 14, pp. 3239–3247. doi: 10.1002/app.12106
9. Martin O., Avérous L. Poly(Lactic Acid): Plasticization and Properties of Biodegradable Multiphase Systems // *Polymer*, 2001, vol. 42, is. 14, pp. 6209–6219. doi: 10.1016/S0032-3861(01)00086-6
10. Fowlks A. C., Narayan R. The Effect of Maleated Polylactic Acid (PLA) as an Interfacial Modifier in PLA-Talc Composites // *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, vol. 118, is. 5, pp. 2810–2820. doi: 10.1002/APP.32380
11. Defeng Wu, Liang Wu, Lanfeng Wu, Bin Xu, Yisheng Zhang, Ming Zhang. Nonisothermal cold crystallization behavior and kinetics of polylactide/clay nanocomposites // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2007, vol. 45, is. 9, pp. 1100–1113. doi: 10.1002/polb.21154
12. Huang J. W., Hung Y. C., Wen Y.-L., Kang C.-C., Yeh M.-Y. Polylactide/nano- and micro-scale silica composite film. II. Melting behavior and cold crystallization // *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, vol. 112, is. 5, pp. 3149–3156. doi: 10.1002/app.29699
13. Тертышная Ю. В., Карпова С. Г., Шаталова О. В., Кривандин А. В., Шибряева Л. С. Влияние температуры на молекулярную подвижность в полилактиде // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2016. Т. 58, № 1. С. 54–60. doi: 10.7868/S2308112016010119
14. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций / пер. с англ. П. Г. Бабаевского. Москва : Химия, 1978. 310 с.

References

1. Gupta B., Revagade N., Hilborn J. Poly(lactic acid) fiber: An overview. *Progress Polymer Science*, 2007, vol. 32, is. 4, pp. 455–482. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2007.01.005
2. Auras R., Harte B., Selke S. An Overview of Poly lactides as Packaging Materials. *Macromolecular Bioscience*, 2004, vol. 4, is. 9, pp. 835–864. doi: 10.1002/mabi.200400043
3. Zhao Xipo, Hu Huan, Wang Xin, Yu Xiaolei, Zhou Weiyi, Peng Shaoxian. Super tough poly(lactic acid) blends: a comprehensive review. *RSC Adv.*, 2020, vol.10, is. 22, pp. 13316–13368. doi: 10.1039/D0RA01801E
4. Labrecque L. V., Kumar R. A. Dave V., Gross R. A., McCarthy S. P. Citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, vol. 66, is. 8, pp. 1507–1513. doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(19971121)66:8<1507::AID-APP11>3.0.CO;2-0
5. Hu Y., Hu Y. S., Topolkaev V., Hiltner A., Baer E. Crystallization and phase separation in blends of high stereoregular poly(lactide) with poly(ethylene glycol). *Polymer*, 2003, vol. 44, is. 19, pp. 5681–5689. doi: 10.1016/S0032-3861(03)00609-8
6. Kulinski Z., Piorkowska E., Gadzinowska K., Stasiak M. V. Plasticization of Poly(l-lactide) with Poly(propylene glycol). *Biomacromolecules*, 2006, vol. 7, is. 7, pp. 2128–2135. doi: 10.1021/bm060089m
7. Ljungberg N., Wesslen B. Preparation and properties of plasticized poly(lactic acid) films. *Biomacromolecules*, 2005, vol. 6, is. 3, pp. 1789–1796. doi: 10.1021/bm050098f
8. Ljungberg N., Andersson T., Wesslen B. Film extrusion and film weldability of poly(lactic acid) plasticized with triactin and tributyl citrate. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, vol. 88, is. 14, pp. 3239–3247. doi: 10.1002/app.12106
9. Martin O., Avérous L. Poly(Lactic Acid): Plasticization and Properties of Biodegradable Multiphase Systems. *Polymer*, 2001, vol. 42, is. 14, pp. 6209–6219. doi: 10.1016/S0032-3861(01)00086-6
10. Fowlks A. C., Narayan R. The Effect of Maleated Polylactic Acid (PLA) as an Interfacial Modifier in PLA-Talc Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, vol. 118, is. 5, pp. 2810–2820. doi: 10.1002/APP.32380
11. Defeng Wu, Liang Wu, Lanfeng Wu, Bin Xu, Yisheng Zhang, Ming Zhang. Nonisothermal cold crystallization behavior and kinetics of polylactide/clay nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2007, vol. 45, is. 9, pp. 1100–1113. doi: 10.1002/polb.21154
12. Huang J. W., Hung Y. C., Wen Y.-L., Kang C.-C., Yeh M.-Y. Polylactide/nano- and micro-scale silica composite film. II. Melting behavior and cold crystallization. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, vol. 112, is. 5, pp. 3149–3156. doi: 10.1002/app.29699
13. Тертышная Ю. В., Карпова С. Г., Шаталова О. В., Кривандин А. В., Шибряева Л. С. Влияние температуры на молекулярную подвижность в полилактиде [Influence of temperature on molecular mobility in polylactide]. *Высокомолекулярные соединения. Серия А* [Polymer Science: Series A - Polymer Physics], 2016, vol. 58, no. 1, pp. 54–60. doi: 10.7868/S2308112016010119
14. Nil'sen L. *Mekhanicheskie svoystva polimerov i polimernykh kompozitsiy* [Mechanical properties of polymers and polymer composites]. Moscow : Khimiya Publ., 1978. 310 p.