



Анализ материалов на основе полилактида методом спектроскопии комбинационного рассеяния света

С. О. Любимовский¹, В. С. Новиков¹, Д. Д. Васимов^{1,2}, С. М. Кузнецов¹, Е. В. Анохин³, А. В. Бакиров³, К. Т. Калинин³, В. А. Демина³, Н. Г. Седуш³, С. Н. Чвалун³, М. Н. Московский⁴, Г. Ю. Николаева¹

¹ Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Москва, Россия

² Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Московская обл., г. Долгопрудный, Россия

³ Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

⁴ Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ, Москва, Россия

В работе проводится исследование спектров комбинационного рассеяния (КР) света ряда материалов на основе полилактида: стереоизомеров полилактида, олигомеров L-лактида, сополимеров L-лактида и ε-капролактона, композитов поли(L-лактида) и гидроксиапатита. Установлено, что по спектрам КР можно определять состав и степень кристалличности широкого круга материалов на основе полилактида. Развитие такой методики очень важно для разработки инновационных материалов на основе полилактида, используемых как для разнообразных медицинских применений, так и, например, при создании биоразлагаемой одноразовой упаковки для решения проблем загрязнения окружающей среды.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние света, спектры КР, лазерная спектроскопия, полилактид, олигомеры, сополимеры, композиты, стереоизомеры, степень кристалличности

Статья получена: 03.12.2024

Статья принята: 18.01.2025

Analysis of Poly lactide-Based Materials by Raman Spectroscopy

S. O. Liubimovskii¹, V. S. Novikov¹, D. D. Vasimov^{1,2}, S. M. Kuznetsov¹, E. V. Anokhin³, A. V. Bakirov³, K. T. Kalinin³, V. A. Demina³, N. G. Sedush³, S. N. Chvalun³, M. N. Moskovskiy⁴, G. Yu. Nikolaeva¹

¹ Prokhorov General Physics Institute of the RAS, Moscow, Russia

² Moscow Institute of Physics and Technology, Moscow Region, Dolgoprudny, Russia

³ Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of the RAS, Moscow, Russia

⁴ Federal Scientific Agronomic and Engineering Center VIM, Moscow, Russia

We present Raman study of a number of poly lactide-based materials: poly lactide stereoisomers, L-lactide oligomers, L-lactide/ε-caprolactone copolymers, and poly(L-lactide)/hydroxyapatite composites. It is established that the composition and crystallinity degree of a wide range of poly lactide-based materials can be determined by Raman spectra. The advancement of this technique is crucial for the development of innovative poly lactide-based materials used both for diverse medical applications and, for example, in the creation of biodegradable disposable packaging to address environmental pollution problems.

Keywords: Raman scattering, Raman spectra, laser spectroscopy, poly lactide, oligomers, copolymers, composites, stereoisomers, crystallinity degree

Article received: 03.12.2024

Article accepted: 18.01.2025

INTRODUCTION

Poly lactide (PLA) is a biocompatible, biodegradable and compostable thermoplastic derived from relatively cheap and annually renewable plant materials. Currently, PLA is one of the most promising environmentally friendly



ВВЕДЕНИЕ

Полилактид (ПЛА) – биосовместимый, биоразлагаемый и компостируемый термопласт, который получают из относительно дешевого и ежегодно возобновляемого растительного сырья. На данный момент ПЛА является одним из наиболее перспективных экологически безопасных полимеров; по своим эксплуатационным характеристикам материалы из ПЛА все больше приближаются к некоторым биоинертным полимерам [1]. Производство и потребление ПЛА в мире непрерывно растет, и спектр областей применений ПЛА непрерывно расширяется. Уже сейчас материалы на основе ПЛА широко эксплуатируются для 3D-печати, для изготовления различных видов пищевой упаковки, товаров одноразового использования, для сельского хозяйства [2–4]. Важнейшим направлением использования ПЛА и продукции из него является производство медицинских изделий: рассасывающихся имплантатов, скаффолдов, хирургических нитей, крепежных изделий для хирургии и ортопедии [5]. Одним из важных применений ПЛА является создание на основе этого материала наночастиц-носителей для адресной доставки лекарств с пролонгированным высвобождением активного вещества [6, 7].

Как молочная кислота, так и лактид проявляют оптическую активность, то есть существуют в виде двух оптически активных стереоизомеров (D- и L-стереоизомеров), являющихся зеркальным отображением друг друга. Кроме того, существуют два оптически неактивных изомера лактида: D,L-форма (рацемическая смесь) и мезоформа. Это создает возможность регулирования структуры и характеристик этого полимера при варьировании содержания L- и D-звеньев. Кроме того, комплекс физико-химических свойств ПЛА можно корректировать целенаправленно и в очень широких пределах как за счет изменения молекулярных характеристик и состава (с помощью варьирования молекулярной массы, модификации концевых групп, создания композитов, сополимеров и смесей на основе ПЛА), так и за счет различных видов постобработки (например, изменением условий отжига можно регулировать степень кристалличности ПЛА от 0 до 85%).

В настоящее время для анализа структуры материалов на основе ПЛА наиболее часто применяются такие методы, как спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), рентгеноструктурный анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света является высокоинформа-

polymer; the performance characteristics of PLA-based materials are increasingly approaching those of some bioinert polymers [1]. The world production and consumption of PLA are continuously growing, and its range of applications is constantly expanding. PLA-based materials are already widely used for 3D printing, for the manufacture of various types of food packaging, disposable goods, and for agriculture [2–4]. The most significant area of use of PLA is the manufacturing of medical devices: bioresorbable implants, scaffolds, surgical sutures, fixation devices for surgery and orthopedics [5]. One of the important PLA applications is the development of nanocarriers for targeted drug delivery with prolonged release of the active substances [6, 7].

Both lactic acid and lactide exhibit optical activity, existing as two optically active stereoisomers (D- and L-stereoisomers) that are mirror images of each other. In addition, there are two optically inactive isomers of lactide: the D,L-form (a racemic mixture) and the mesoform. This provides an opportunity to regulate the polymer's structure and properties by varying the contents of L- and D-units. Furthermore, the set of physical and chemical properties of PLA can be adjusted in a task-oriented way and over a wide range, both by altering molecular characteristics and composition (using the variation of molecular weight, modification of end groups, creation of composites, copolymers and blends) and through different types of post-processing (for example, by changing annealing conditions, it is possible to regulate the crystallinity degree of PLA in the range from 0 to 85%).

Currently, the most commonly used methods for analyzing the structure of PLA-based materials include nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, X-ray diffraction analysis, and differential scanning calorimetry. Raman spectroscopy is a highly informative and convenient instrument for non-destructive analysis of the structure of molecular substances, including polymeric materials. However, this technique was rarely used in routine studies of PLA-based materials until recently, which was apparently due to the lack of methods for quantitative analysis of the structure of such materials using Raman spectra.

At the same time, the Raman spectroscopy method has a number of significant advantages, above all, its high informativity in the analysis of all levels of the molecular and supramolecular structure of polymers. The chemical structure of the material, the configurational and conformational compositions of the molecules, the presence of different chemical groups, the content and length distribution of stereoregular molecular segments, the phase composition, including the crystallinity degree (CD), can be determined by Raman spectra. The Raman spectroscopy method does not require any



тивным и удобным инструментом неразрушающего анализа структуры молекулярных веществ, в том числе полимерных материалов. Однако этот подход редко применяется при рутинных исследованиях материалов на основе ПЛА, что, по-видимому, до недавнего времени было связано с отсутствием методик количественного анализа структуры таких материалов по спектрам КР.

В то же время метод спектроскопии КР обладает рядом серьезных достоинств, прежде всего высокой информативностью при анализе всех уровней молекулярной и надмолекулярной структуры полимера. По спектрам КР можно определить химический состав материала, конфигурационный и конформационный состав молекул, содержание различных химических групп, содержание и распределение по длинам стереорегулярных участков молекул, фазовый состав, в том числе степень кристалличности. Метод спектроскопии КР не требует никакой пробоподготовки, с его использованием можно проводить быстрое картирование поверхности образца с микронным пространственным разрешением и диагностику в режиме реального времени (в большинстве случаев времени набора спектра КР, не превышающего нескольких секунд, достаточно для получения спектра с хорошим отношением сигнал/шум). В настоящее время российские и зарубежные производители предлагают широкий выбор спектрометров КР, в том числе в портативном исполнении.

Таким образом, высокая информативность, простота и удобство в использовании метода спектроскопии КР позволяют проводить диагностику структуры материалов при разработке, при производстве, в процессе использования, для контроля качества и степени деградации изделия.

Большая часть опубликованных работ по исследованию ПЛА методом спектроскопии КР выполнена более 20 лет назад (см. литературный обзор в [8]). При этом публикаций по исследованию олигомеров и различных стереоизомеров ПЛА и материалов на основе ПЛА, таких как сополимеры, композиты, смеси, опубликовано очень мало. Тем не менее, анализ и обобщение опубликованных данных спектроскопии КР по исследованию ПЛА и материалов на основе ПЛА позволяют заключить, что спектры КР этих материалов зависят от степени кристалличности, стереорегулярности и способа упаковки цепей, длины последовательностей мономерных звеньев, молекулярной ориентации, содержания сомономеров в случае сополимеров [8, 9].

В наших недавних работах были предложены два метода количественного анализа по спектрам

sample preparation, it can be used to quickly map the surface of a sample with micron-level spatial resolution and perform diagnostics in real time (in most cases, the Raman spectrum acquisition time of no more than a few seconds is sufficient to obtain a spectrum with a good signal-to-noise ratio). Currently, both Russian and international manufacturers offer a wide selection of Raman spectrometers, including portable models.

Thus, the high informativity, ease of use and simplicity of the Raman spectroscopy method allow for structural diagnostics of materials during development and manufacture, as well as during control of the quality and degree of degradation of the product.

Most of the published works on the study of PLA by the Raman spectroscopy method were carried out over 20 years ago (see the literature review in [8]). Meanwhile, very few publications on the research of oligomers and various stereoisomers of PLA, as well as PLA-based materials such as copolymers, composites, and blends, have been published. Nevertheless, an analysis and compilation of the published Raman spectroscopy data on the study of PLA and PLA-based materials allow us to conclude that the Raman spectra of these materials depend on the crystallinity degree, stereoregularity and type of packing of the chains, the length of sequences of monomeric units, molecular orientation, and contents of comonomers in the case of copolymers [8, 9].

In our recent works [8–10], two Raman methods of the quantitative structural analysis of materials based on poly(L-lactide) (PLLA), the most widely used stereoisomer of PLA, were proposed: a method for determining the crystallinity degree of PLLA (PLLA blocks in copolymers of L-lactide (LLA) and ϵ -caprolactone (CL)) [8, 9] and a method for identifying the composition of LLA/CL copolymers, as well as blends of PLLA and poly(ϵ -caprolactone) (PCL) [8, 10].

In this work, we demonstrate the capabilities of Raman spectroscopy in analyzing the structure of a number of PLA-based materials: LLA/CL copolymers, LLA oligomers, PLA stereoisomers, and PLLA and hydroxyapatite (HA) composites.

MATERIALS AND METHODS

The following samples were studied in the work:

1. A series of PLLA films with a crystallinity degree (CD) ranging from 0 to 86%, prepared according to the method described in detail in [9].
2. A series of LLA/CL copolymers with a CL molar content ranging from 10 to 90%, prepared according to the method described in detail in [10].
3. PLA stereoisomers: PLLA, poly(D-lactide) (PDLA), and poly(D,L-lactide) (PDLLA) with a 50 : 50 ratio of D-

КР материалов на основе поли(L-лактида) (L-ПЛА), который является наиболее широко используемым стереоизомером ПЛА: метод определения степени кристалличности L-ПЛА (блоков L-ПЛА в сополимерах L-лактида (L-ЛА) и ϵ -капролактона (КЛ)) [8, 9] и метод определения состава сополимеров L-ЛА и КЛ и смесей L-ПЛА и поли(ϵ -капролактона) (ПКЛ) [8, 10].

В данной работе продемонстрированы возможности спектроскопии КР при анализе структуры ряда материалов на основе ПЛА: сополимеров L-ЛА и КЛ, олигомеров L-ЛА, стереоизомеров ПЛА и композитов L-ПЛА и гидроксиапатита (ГАП).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были исследованы следующие образцы:

1. Серия пленок L-ПЛА со степенью кристалличности (СК) от 0 до 86%, приготовленная по способу, который подробно описан в работе [9].
2. Серия сополимеров L-ЛА и КЛ с мольным содержанием КЛ от 10 до 90%, приготовленная по способу, который подробно описан в работе [10].
3. Стереоизомеры ПЛА: L-ПЛА, поли(D-лактид) (D-ПЛА), поли(D,L-лактид) (D,L-ПЛА) с соотношением звеньев D- и L-лактида 50:50. Все образцы являлись коммерческими (Corbion, Нидерланды). СК образцов была определена с помощью метода рентгеновской дифракции по методике, описанной в [8], и составила 86% для L-ПЛА, 80% для D-ПЛА и 0% для D,L-ПЛА. Кроме того, были приготовлены аморфные пленки L-ПЛА и D-ПЛА, используя методику, описанную в [8].
4. Олигомеры L-ЛА, способ синтеза которых подробно описан в работе [11]. Значения средней степени полимеризации олигомеров, определенные с помощью метода спектроскопии ЯМР по методике, описанной в [12], составили 10.7, 40.4 и 104.5 звеньев L-молочной кислоты (далее в тексте упоминаются как олигомеры с 10, 40 и 100 звеньями молочной кислоты). Олигомер с 10 звеньями молочной кислоты находился в жидком состоянии. Олигомеры с длиной 40 и 100 звеньев анализировали в виде аморфизованных пластинок.
5. Композиты L-ПЛА с ГАП, полученные смешением в расплаве при температуре 190 °C. Содержание ГАП было выбрано как 0, 1, 5, 20 и 30 масс. %. СК всех этих композитов была равна 0%.

Спектры КР всех образцов были записаны при комнатной температуре с помощью конфокаль-

and L-lactide units. All the samples were commercial (Corbion, Netherlands). The CD of the samples was determined using X-ray diffraction analysis, following the technique described in [8]. The values of CD were 86% for PLLA, 80% for PDLA, and 0% for PDLLA. In addition, amorphous PLLA and PDLA films were prepared using the method described in [8].

4. LLA oligomers, synthesized by the method described in detail in [11]. The average polymerization degree of the oligomers, determined using the NMR spectroscopy method according to the technique described in [12], was 10.7, 40.4, and 104.5 L-lactic acid units respectively (hereinafter referred to as oligomers with 10, 40, and 100 lactic acid units). The oligomer with 10 lactic acid units was in the liquid state. Oligomers with a length of 40 and 100 units were analyzed as amorphized plates.
5. PLLA/HA composites obtained by melt mixing at a temperature of 190 °C. The HA content was selected as 0, 1, 5, 20 and 30 wt.%. The CD of all these composites was 0%.

The Raman spectra of all the samples were recorded at room temperature using a Senterra II confocal Raman microscope (Bruker Optics, USA). The spectra were recorded at 180° scattering with a spectral resolution of 1.5 cm⁻¹, at an excitation wavelength of 785 nm, and a laser power of 100 mW. The exciting and scattered radiations were focused by a 20x objective (numerical aperture 0.40).

RESULTS AND DISCUSSION

The dependence of the Raman spectrum of neat PLLA on the CD is presented in Fig. 1a, in the spectral range that is the most informative for determining this characteristic from the Raman spectra. Hereinafter, the CD indicated in the figures was measured by X-ray diffraction analysis. Several Raman bands of PLLA in the region up to 400 cm⁻¹ strongly depend on the CD, but the analysis of these bands is complicated due to their low intensity, as well as due to the proximity of the wavelengths of the scattered and exciting radiations. The most noticeable differences associated with changes in CD are observed for the doublet of the bands around 400 cm⁻¹. The ratio of the peak intensities of the PLLA Raman bands at 411 and 874 cm⁻¹ linearly depends on the CD (Fig. 1b). This dependence is also linear for LLA/CL copolymers [10].

The range of 2500–3300 cm⁻¹ of the PLLA Raman spectrum depends very weakly on the CD, which provides a unique opportunity to use this region to determine the composition of PLLA-based materials with various CD. As an example, Fig. 2a shows the Raman spectra of the LLA/CL copolymers with various compositions, which were determined using NMR spec-

ного КР микроскопа Senterra II (Bruker Optics, США). Спектры регистрировали при 180° -рассеянии со спектральным разрешением $1,5 \text{ см}^{-1}$ при длине волны возбуждения 785 нм и мощности лазерного излучения 100 мВт . Возбуждающее и рассеянное излучение фокусировалось объективом с увеличением $20\times$ (числовая апертура $0,40$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость спектров КР чистого L-ПЛА от СК представлена на рис. 1а в спектральном диапазоне, который наиболее информативен для определения этой величины по спектрам КР. Здесь и далее СК, указанная на рисунках, была измерена методом рентгеновской дифракции. Ряд линий КР L-ПЛА в диапазоне до 400 см^{-1} сильно зависит от СК, однако анализ этих линий затруднен из-за их невысокой интенсивности, а также близости длины волны рассеянного излучения к длине волны возбуждающего излучения. Наиболее заметные отличия, связанные с изменением СК, наблюдаются для дублета линий около 400 см^{-1} . Отношение пиковых интенсивностей линий КР L-ПЛА с частотами 411 и 874 см^{-1} линейно зависит от СК (рис. 1б). Эта зависимость является линейной и для сополимеров L-ЛА с КЛ [10].

Диапазон спектра КР L-ПЛА $2500\text{--}3300 \text{ см}^{-1}$ очень слабо зависит от СК, что дает уникальную возможность использовать его для определения состава

троскопы. The ratio of the peak intensity of the PLLA Raman band at 2947 см^{-1} to the sum of the peak intensities of this band and the PCL band at 2914 см^{-1} is a linear function of the molar content of LLA (Fig.2b). This intensity ratio can also be used to determine the composition of PLLA and PCL blends prepared by melt mixing [10].

One of the ways to change the CD of PLA is to regulate the contents of D- and L-units. Figure 3 shows the Raman spectra of PLLA, PDLA, and PDLLA with a 50:50 ratio of the contents of D- and L-lactide units and a statistical distribution of the units along the chain. As in the case of PLLA, in the spectrum of PDLA with a CD of 80%, there is a doublet of the bands around 400 см^{-1} (Fig. 3a) and a triplet of the bands around 1750 см^{-1} (Fig. 3b), while for amorphous PDLA and PDLLA such splitting is absent. The spectral range of $2575\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$ weakly depends on the CD and the enantiomeric composition of the PLA chains (Fig. 3c). It was found that in the spectrum of amorphous PDLLA additional weak bands are observed at around 475 and 660 см^{-1} (marked by arrows in Fig. 3a).

It is important to note that exactly at the same wavenumbers additional (in comparison with the PLLA spectrum) weak bands are observed in the Raman spectra of the LLA oligomers shown in Fig. 4 (the additional bands are marked with arrows in Fig. 4a). The intensity of these additional bands decreases as the length of the oligomer molecule increases. Thus, these additional

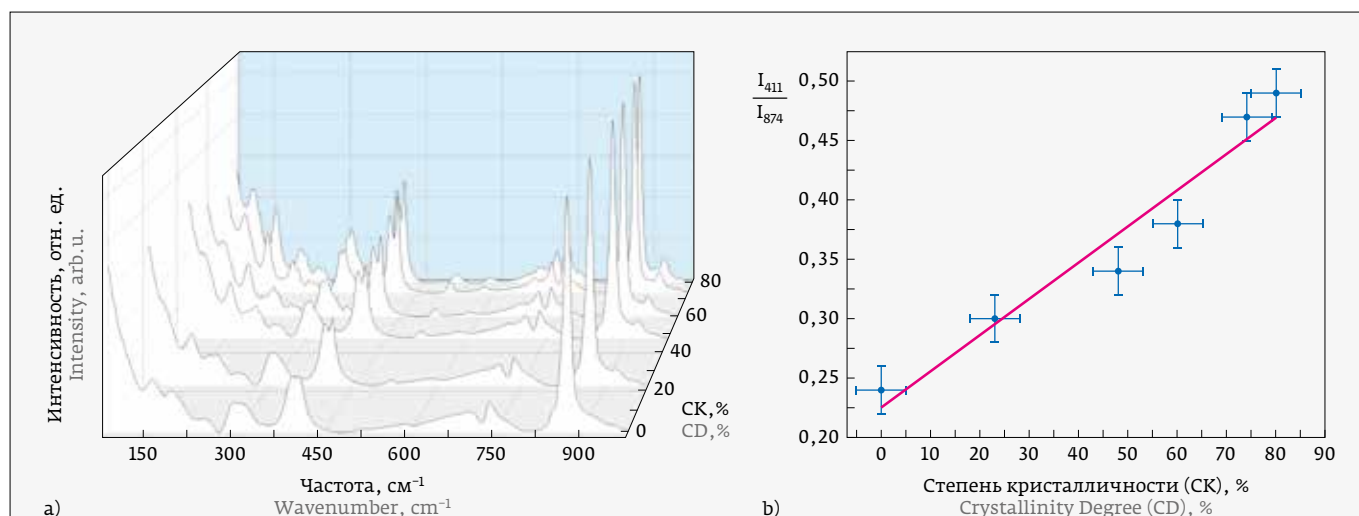
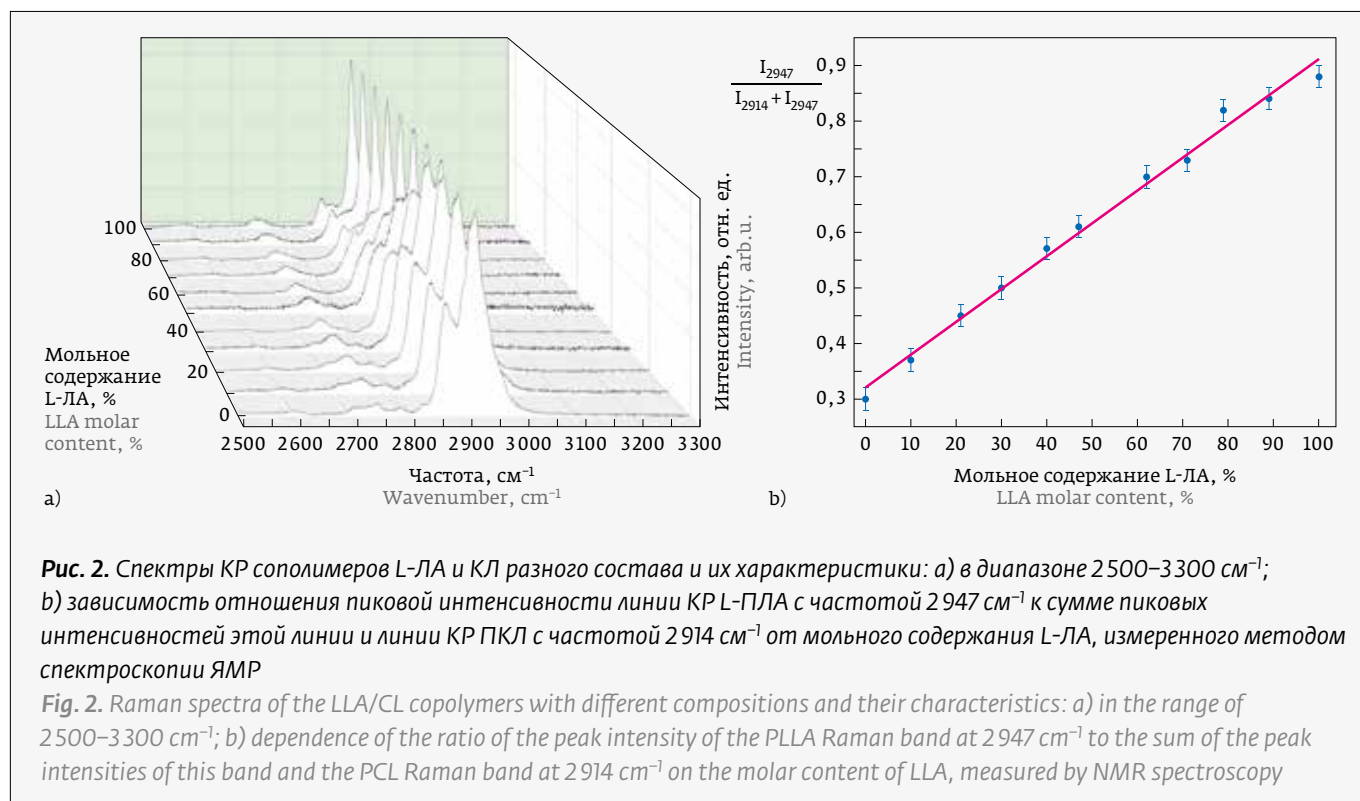


Рис. 1. Спектры КР L-ПЛА и их характеристики: а) с различной степенью кристалличности (СК) в диапазоне $80\text{--}980 \text{ см}^{-1}$; б) зависимость отношения пиковых интенсивностей линий КР L-ПЛА с частотами 411 и 874 см^{-1} от СК, измеренной методом рентгеновской дифракции

Fig. 1. Raman spectra of the neat PLLA and their characteristics: а) with different CD in the range of $80\text{--}980 \text{ см}^{-1}$; б) dependence of the ratio of the peak intensities of the PLLA Raman bands at 411 and 874 см^{-1} on CD, measured by X-ray diffraction analysis



материалов на основе L-ПЛА с различной СК. В качестве примера рис. 2а демонстрирует спектры КР сополимеров L-ЛА и КЛ различного состава, который был определен с помощью спектроскопии ЯМР. Отношение пиковой интенсивности линии КР L-ПЛА с частотой 2947 см⁻¹ к сумме пиковых интенсивностей этой линии и линии ПКЛ с частотой 2914 см⁻¹ является линейной функцией мольного содержания L-ЛА (рис. 2б). Это отношение интенсивностей может быть использовано и для определения состава смесей L-ПЛА и ПКЛ, полученных смешением в расплаве [10].

Одним из способов изменения СК ПЛА является регулирование содержаний D- и L-звеньев. На рис. 3 приведены спектры КР L-ПЛА, D-ПЛА и D,L-ПЛА с соотношением звеньев D- и L-лактида 50:50 и статистическим распределением звеньев вдоль цепи. Как и в случае L-ПЛА, в спектре D-ПЛА с СК 80% наблюдается дублет линий около 400 см⁻¹ (рис. 3а) и триплет линий около 1750 см⁻¹ (рис. 3б), а для аморфных D-ПЛА и D,L-ПЛА такое расщепление отсутствует. Спектральный диапазон 2575–3200 см⁻¹ слабо зависит от СК и энантиомерного состава цепей ПЛА (рис. 3с). Обнаружено, что в спектре аморфного D,L-ПЛА наблюдаются дополнительные слабые линии около 475 и 660 см⁻¹ (отмечены стрелками на рис. 3а).

bands are characteristic only of disordered conformations of the molecules.

In the Raman spectra of the oligomers, in addition to the already mentioned bands around 475 and 660 cm⁻¹, Raman bands of toluene (Fig. 4a and 4b) as well as the bands of 1,12-dodecanediol (Fig. 4c) are observed. Toluene was used as a solvent for introducing the catalyst and is partially remained in the sample. 1,12-Dodecanediol was used as an activator in polymerization [11] and remains as the central part of the oligomer molecules. For comparison, Fig. 4c shows the spectrum of normal alkane C₁₂H₂₆ (n-dodecane).

The intensity of the Raman bands of toluene increases with increasing oligomer length. This indicates that the content of toluene residues is higher in oligomer samples with a higher molecular weight. The relative intensity of the bands of the parts of 1,12-dodecanediol molecules incorporated into the oligomer molecules decreases as the oligomer length increases. Thus, a sufficiently intense Raman spectrum of 1,12-dodecanediol in the spectral range of 2575–3200 cm⁻¹ (Fig. 4c) potentially allows one to estimate the length of the LLA segments for short oligomers.

Another effective way to regulate the structure and properties of PLLA-based materials is to introduce a filler. For such composites, the Raman spectroscopy method allows one to evaluate not only the CD of PLA

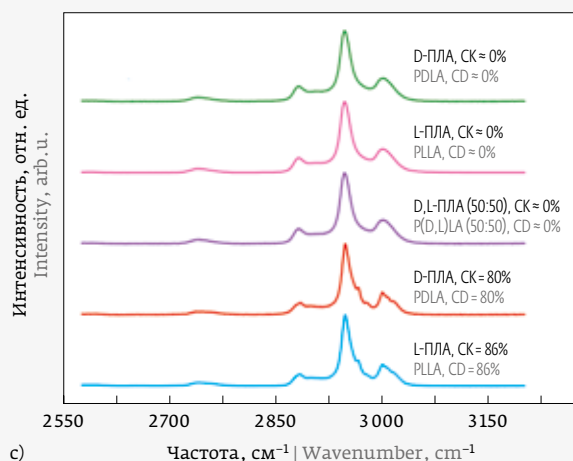
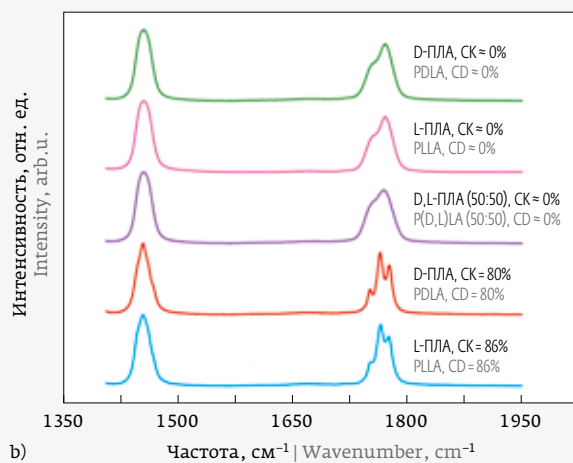
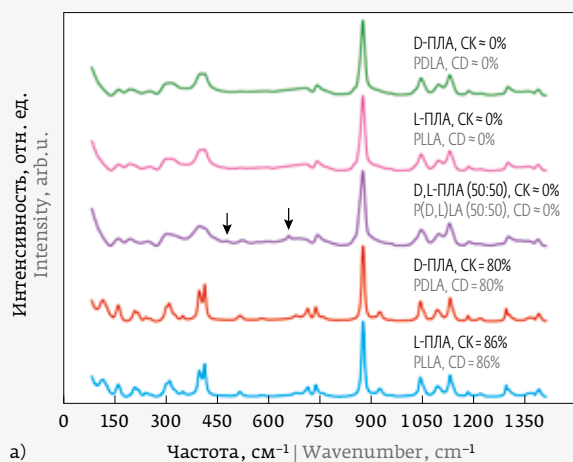


Рис. 3. Спектры КР L-ПЛА, D-ПЛА и D,L-ПЛА (соотношение содержаний D- и L-звеньев 50 : 50): а) диапазон 80–1410 см⁻¹, б) диапазон 1405–1950 см⁻¹, в) диапазон 2575–3200 см⁻¹

Fig. 3. Raman spectra of PLLA, PDLA, and PDLLA (the ratio of the contents of D- and L-units is 50 : 50): а) range 80–1410 cm⁻¹; б) range 1405–1950 cm⁻¹; в) range 2575–3200 cm⁻¹

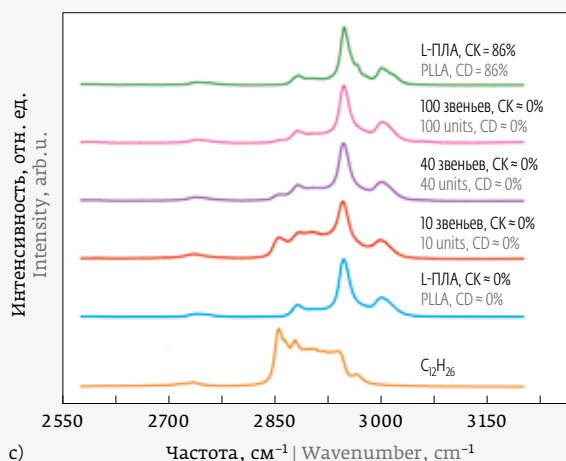
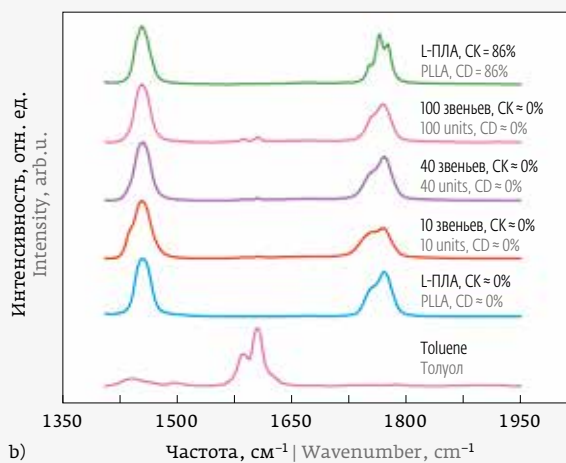
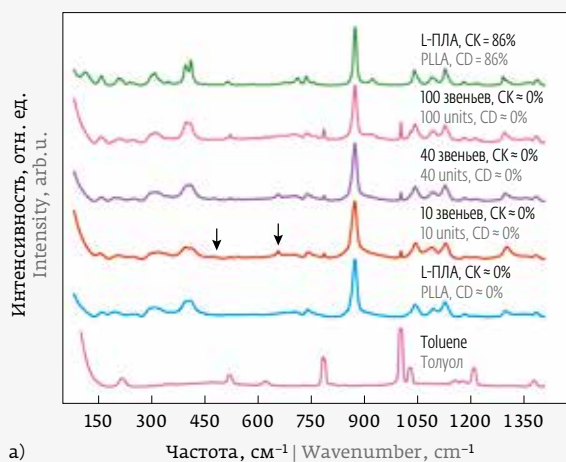


Рис. 4. Спектры КР олигомеров L-ЛА с 10, 40 и 100 звеньями молочной кислоты, L-ПЛА, толуола и нормального алкана C₁₂H₂₆ (n-додекана): а) диапазон 80–1410 см⁻¹; б) диапазон 1405–1950 см⁻¹; в) диапазон 2575–3200 см⁻¹

Fig. 4. Raman spectra of LLA oligomers with 10, 40 and 100 lactinic acid units, PLLA, toluene, and normal alkane C₁₂H₂₆ (n-dodecane): а) range 80–1410 cm⁻¹; б) range 1405–1950 cm⁻¹; в) – range 2575–3200 cm⁻¹

Важно отметить, что именно на этих же частотах наблюдаются дополнительные (по сравнению со спектром L-ПЛА) слабые линии и в спектрах КР олигомеров L-ЛА, представленных на рис. 4 (отмечены стрелками на рис. 4а). Интенсивность этих дополнительных линий уменьшается с увеличением длины молекулы олигомера. Таким образом, эти дополнительные линии характерны только для неупорядоченных конформаций молекул.

В спектрах КР олигомеров, помимо уже упомянутых линий около 475 и 660 cm^{-1} , наблюдаются линии КР толуола (рис. 4а и 4б), который был использован как растворитель для введения катализатора и частично остался в образце, а также линии КР 1,12-додекандиола (рис. 4с), применяющегося в качестве активатора при полимеризации [11] и остающегося в качестве центральной части молекул олигомеров. Для сравнения на рис. 4с приведен спектр нормального алкана $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ (н-додекана).

Интенсивность линий КР толуола растет с увеличением длины олигомера. Это свидетельствует о том, что в образцах олигомеров с более высокой молекулярной массой содержание остатков толуола больше. Относительная интенсивность линий части молекулы 1,12-додекандиола, внедренной в молекулу олигомера, уменьшается с ростом длины олигомера. Таким образом, достаточно интенсивный спектр КР 1,12-додекандиола в спектральном диапазоне 2575–3200 cm^{-1} (рис. 4с) потенциально позволяет оценивать длину участков L-ЛА для коротких олигомеров.

Еще одним эффективным способом регулирования структуры и свойств материалов на основе L-ПЛА является введение наполнителя. Для таких композитов метод спектроскопии КР позволяет оценивать не только СК ПЛА, но и содержание наполнителя. В качестве примера рис. 5а демонстрирует спектры КР композитов L-ПЛА и ГАП различного состава. Поскольку линия КР ГАП с частотой 962 cm^{-1} является узкой и интенсивной, то зависимость отношения пиковых интенсивностей этой линии и линии КР L-ПЛА с частотой 874 cm^{-1} позволяет оценивать содержание ГАП до 1 масс. % (рис. 5б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе определены линии КР, отношение пиковых интенсивностей которых линейно зависит от степени кристалличности L-ПЛА, от содержания мономерных звеньев L-ПЛА в сополимерах, от содержания наполнителя в композитах. Показано, что в спектрах КР D,L-ПЛА и олигомеров L-ЛА наблюдаются дополнительные линии около 475 и 660 cm^{-1} ,

but also the content of the filler. As an example, Fig. 5a presents the Raman spectra of the PLLA/HA composites with various compositions. Since the HA Raman band at 962 cm^{-1} is sharp and intense, the dependence of the ratio of the peak intensities of this band and the PLLA Raman band at 874 cm^{-1} allows one to evaluate the HA content up to 1 wt.% (Fig. 5b).

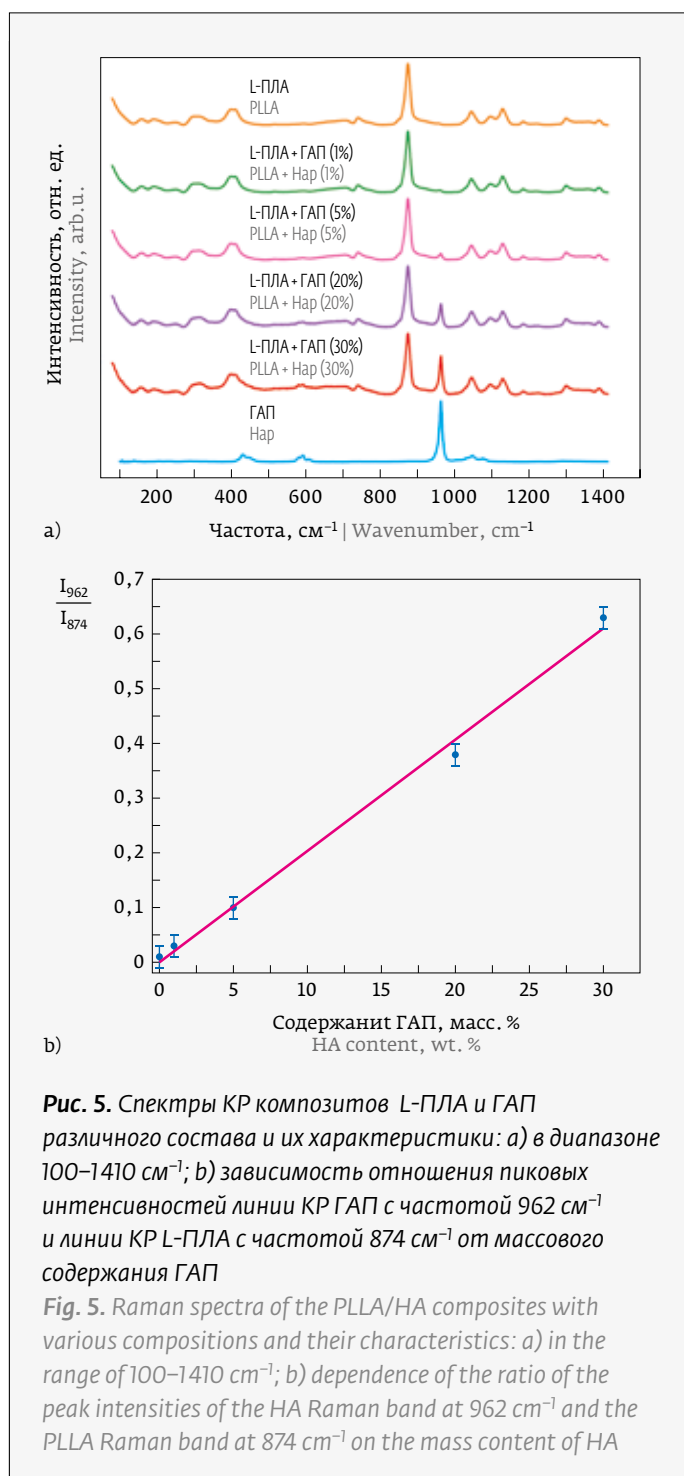


Рис. 5. Спектры КР композитов L-ПЛА и ГАП различного состава и их характеристики: а) в диапазоне 100–1410 cm^{-1} ; б) зависимость отношения пиковых интенсивностей линии КР ГАП с частотой 962 cm^{-1} и линии КР L-ПЛА с частотой 874 cm^{-1} от массового содержания ГАП

Fig. 5. Raman spectra of the PLLA/HA composites with various compositions and their characteristics: a) in the range of 100–1410 cm^{-1} ; b) dependence of the ratio of the peak intensities of the HA Raman band at 962 cm^{-1} and the PLLA Raman band at 874 cm^{-1} on the mass content of HA



которые характерны только для неупорядоченных конформаций молекул.

Таким образом, в работе показано, что спектроскопия КР является мощным методом исследования материалов на основе ПЛА и позволяет определить степень кристалличности и состав широкого круга материалов на основе ПЛА.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-00347, <https://rscf.ru/project/23-22-00347/>.

REFERENCES

- Xue W. *Bioplastics: potential substitution to fossil-based plastics*. Marine Plastics Abatement. IWA Publishing. 2023; 2(10): 371–432. DOI: 10.2166/9781789063448_0371.
- Arzhakova O.V., Arzhakov M.S., Badamshina E.R., Bryuzgina E.B., Bryuzgin E.V., Bystrova A.V., Vaganov G.V., Vasilevskaya V.V., Vdovichenko A.Yu., Gallyamov M.O., Gumerov R.A., Didenko A.L., Zefirov V.V., Karpov S.V., Komarov P.V., Kulichikhin V.G., Kurochkin S.A., Larin S.V., Malkin A.Ya., Milenin S.A., Muzafarov A.M., Molchanov V.S., Navrotsky A.V., Novakov I.A., Panarin E.F., Panova I.G., Potemkin I.I., Svetlichny V.M., Sedush N.G., Serenko O.A., Uspenskii S.A., Philippova O.E., Khokhlov A.R., Chvalun S.N., Sheiko S.S., Shibaev A.V., Elmanovich I.V., Yudin V.E., Yakimansky A.V., Yaroslavov A.A. *Polymers For The Future. Russian Chemical Reviews*. 2022; 91(12): RCR5062. DOI: 10.57634/RCR5062.
Аржакова О. В., Аржаков М. С., Бадамшина Э. Р., Брюзгина Е. Б., Брюзгин Е. В., Быстрова А. В., Ваганов Г. В., Василевская В. В., Вдовиченко А. Ю., Галлямов М. О., Гумеров Р. А., Диденко А. Л., Зефилов В. В., Карпов С. В., Комаров П. В., Куличихин В. Г., Курочкин С. А., Ларин С. В., Малкин А. Я., Миленин С. А., Музафаров А. М., Молчанов В. С., Навроцкий А. В., Новаков И. А., Панарин Е. Ф., Панова И. Г., Потемкин И. И., Светличный В. М., Седуш Н. Г., Серенко О. А., Успенский С. А., Филиппова О. Е., Хохлов А. Р., Чвалун С. Н., Шейко С. С., Шибяев А. В., Эльманович И. В., Юдин В. Е., Якиманский А. В., Ярославов А. А. *Полимеры будущего. Успехи химии*. 2022; 91(12): RCR5062. DOI: 10.57634/RCR5062.
- da Silva Pens C. J., Klug T.V., Stoll L., Izidoro F., Flores S.H., de Oliveira Rios A. *Poly (lactic acid) and its improved properties by some modifications for food packaging applications: A review. Food Packaging and Shelf Life*. 2024; 41: 101230. DOI: 10.1016/j.fpsl.2023.101230.
- Han Lyn F., Ismail-Fitry M.R., Noranizan M.A., Tan T.B., Nur Hanani Z.A. *Recent advances in extruded polylactic acid-based composites for food packaging: A review. International Journal of Biological Macromolecules*. 2024; 266(2): 131340. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.131340.
- Arif Z. U., Muhammad Y. K., Noroozi R., Sadeghianmaryan A., Jalalvand M., Hossain M. *Recent advances in 3D-printed polylactide and polycaprolactone-based biomaterials for tissue engineering applications. International Journal of Biological Macromolecules*. 2022; 218: 930–968. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.07140.
- Gomzyak V.I., Sedush N.G., Puchkov A.A., Polyakov D.K., Chvalun S.N. *Linear and branched lactide polymers for targeted drug delivery systems. Polymer Science, Series B*. 2021; 63: 257–271. DOI: 10.1134/S15660090421030064.
Гомзяк В. И., Седуш Н. Г., Пучков А. А., Поляков Д. К., Чвалун С. Н. *Линейные и разветвленные полимеры лактида для систем направленной доставки лекарственных средств. Высокомолекулярные соединения (серия Б)*. 2021; 63(3): 190–206. DOI: 10.31857/S2308113921030062.
- Sedush N.G., Kadina Y.A., Razuvaeva E.V., Puchkov A.A., Shirokova E.M., Gomzyak V.I., Kalinin K.T., Kulebyakina A.I., Chvalun S.N. *Nanoformulations of drugs based on biodegradable lactide copolymers with various molecular structures and architectures. Nanobiotechnology Reports*. 2021; 16: 421–438. DOI: 10.1134/S2635167621040121.
Седуш Н. Г., Кадина Ю. А., Разуваева Е. В., Пучков А. А., Широкова Е. М., Гомзяк В. И., Калинин К. Т., Кулебякина А. И., Чвалун С. Н. *Наносомальные лекарственные формы на основе биоразлагаемых сополимеров лактида с различной молекулярной структурой и архитектурой. Российские нанотехнологии*. 2021; 16(4): 462–481. DOI: 10.1134/S199272321040117.
- Liubimovskii S.O., Novikov V.S., Sagitova E.A., Kuznetsov S.M., Bakirov A.V., Dmitryakov P.V., Sedush N.G., Chvalun S.N., Ustynuk L.Yu., Kuzmin V.V.,

CONCLUSIONS

The work identifies the Raman bands, the ratio of peak intensities of which linearly depends on the crystallinity degree of PLLA, on the content of monomeric units of PLLA in LLA/CL copolymers, and on the filler content in PLLA/HA composites. It has been demonstrated that in the Raman spectra of PDLLA and LLA oligomers, additional bands are observed at around 475 and 660 cm^{-1} , which are characteristic only of disordered conformations of the molecules.

Thus, the work shows that Raman spectroscopy is a powerful method for studying PLA-based materials and allows determining the crystallinity degree and composition of a wide range of PLA-based materials.

FUNDING

This study was supported by the Russian Science Foundation under the grant № 23-22-00347, <https://rscf.ru/en/project/23-22-00347/>.

ABOUT AUTHORS

S. O. Liubimovskii, e-mail: liubimovskii@kapella.gpi.ru, ORCID 0000-0002-9332-4359
V. S. Novikov, Cand. of Sciences (Phys.-Math.), ORCID 0000-0002-3304-1568
D. D. Vasimov, ORCID 0009-0002-8105-0124
S. M. Kuznetsov, Cand. of Sciences (Phys.-Math.), ORCID 0000-0002-7669-1106
E. V. Anokhin, ORCID 0009-0005-2392-6994
A. V. Bakirov, Cand. of Sciences (Phys.-Math.), ORCID 0000-0003-0798-2791
K. T. Kalinin, ORCID 0000-0001-8838-5520
V. A. Demina, Cand. of Sciences (Phys.-Math.), ORCID 0009-0003-7302-1048
N. G. Sedush, Cand. of Sciences (Phys.-Math.), ORCID 0000-0002-6744-7662
S. N. Chvalun, Dr. of Sciences (Chem.), Corresponding Member of the RAS, ORCID 0000-0001-9405-4509
M. N. Moskovskii, Dr. of Sciences (Tech.), prof. of the RAS, ORCID 0000-0001-5727-8706
G. Yu. Nikolaeva, Cand. of Sciences (Phys.-Math.), e-mail: nikolaeva@kapella.gpi.ru, ORCID 0000-0001-5979-9126

AUTHOR CONTRIBUTIONS

S. O. Liubimovskii, registration and analysis of Raman spectra;
V. S. Novikov, analysis of Raman spectra, preparation of the text of the article;
D. D. Vasimov, analysis of Raman spectra, comparison with data from quantum chemical calculations;
S. M. Kuznetsov, registration and analysis of Raman spectra;
E. V. Anokhin, synthesis of L-lactide and ϵ -caprolactone copolymers, NMR spectroscopy study;
A. V. Bakirov, X-ray diffraction analysis of samples, preparation of poly(L-lactide) samples with varying crystallinity degree;
K. T. Kalinin, synthesis of L-lactide oligomers, study by NMR spectroscopy;
V. A. Demina, preparation of poly(L-lactide) and hydroxyapatite composites;
N. G. Sedush, synthesis and preparation of all samples, preparation of the text of the article;
S. N. Chvalun, managing the synthesis and preparation of samples, X-ray diffraction analysis and NMR spectroscopy studies;
M. N. Moskovskii, registration and analysis of Raman spectra, preparation of the text of the article;
G. Y. Nikolaeva, analysis of literary data, preparation of the text of the article

COMPETING INTERESTS

The authors contributed equally to this article. The authors declare that they have no conflicts of interest.



ПЕТЕРБУРГСКАЯ
ТЕХНИЧЕСКАЯ
ЯРМАРКА

ДЕЛОВАЯ ПРОГРАММА:

- САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ПРОМЫШЛЕННЫЙ КОНГРЕСС
- БИРЖА ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЯ



9-11

АПРЕЛЯ
2025

КВЦ «ЭКСПОФОРУМ»
Петербургское шоссе, 64



РЕКЛАМА

ptfair.ru





Vasimov D. D., Moskovskiy M. N., Nikolaeva G. Yu. Raman evaluation of the crystallinity degree and composition of poly(L-lactide-co-ε-caprolactone). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2024; 310: 123876. DOI: 10.1016/j.saa.2024.123876.

9. Liubimovskii S. O., Novikov V. S., Vasimov D. D., Kuznetsov S. M., Sagitova E. A., Dmitriyakov P. V., Bakirov A. V., Sedush N. G., Chvalun S. N., Moskovskiy M. N., Nikolaeva G. Yu. Raman Evaluation of the Crystallinity Degree of Poly(L-Lactide)-Based Materials. *Physics of Wave Phenomena*. 2024; 32(2): 140–149. DOI: 10.3103/S1541308X24700080.
10. Liubimovskii S. O., Novikov V. S., Anokhin E. V., Kuznetsov S. M., Bakirov A. V., Demina V. A., Sedush N. G., Chvalun S. N., Moskovskiy M. N., Gudkov S. V., Nikolaeva G. Yu. Raman structural analysis of L-lactide/ε-caprolactone copolymers and poly(L-lactide)/poly(ε-caprolactone) blends. Submitted to *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*.
11. Liubimovskii S. O., Ustynuk L. Yu., Novikov V. S., Kalinin K. T., Sedush N. G., Chvalun S. N., Gudkov S. V., Moskovskiy M. N., Nikolaeva G. Yu. DFT modeling of L-lactide decamer structure and Raman spectrum with electron density functionals of hybrid and GGA type. *Physics of Wave Phenomena*. 2024; 32(6): 423–430. DOI: 10.3103/S1541308X24700420.
12. Sedush N., Kalinin K., Puchkov A., Chvalun S. Synthesis and UV Cross-Linking of Methacrylated Linear and Star-Shaped Lactide Oligomers as Potential Biodegradable Resins for Stereolithography. *Macromolecular Symposia*. 2022; 404: 2100380. DOI: 10.1002/masy.202100380.

АВТОРЫ

С. О. Любимовский, e-mail: liubimovskii@kapella.gpi.ru, ORCID 0000-0002-9332-4359

В. С. Новиков, к. ф. - м. н. ORCID 0000-0002-3304-1568

Д. Д. Васимов, ORCID 0009-0002-8105-0124

С. М. Кузнецов, к. ф. - м. н. ORCID 0000-0002-7669-1106

Е. В. Анохин, ORCID 0009-0005-2392-6994

А. В. Бакиров, к. ф. - м. н. ORCID 0000-0003-0798-2791

К. Т. Калинин, ORCID 0000-0001-8838-5520

В. А. Демина, к. ф. - м. н. ORCID 0009-0003-7302-1048

Н. Г. Седуш, к. ф. - м. н. ORCID 0000-0002-6744-7662

С. Н. Чвалун, д. х. н., член-корреспондент РАН, ORCID 0000-0001-9405-4509

М. Н. Московский, д. т. н., профессор РАН, ORCID 0000-0001-5727-8706

Г. Ю. Николаева, к. ф. - м. н., e-mail: nikolaeva@kapella.gpi.ru, ORCID 0000-0001-5979-9126

АВТОРСКИЙ ВКЛАД

С. О. Любимовский, регистрация и анализ спектров КР;

В. С. Новиков, анализ спектров КР, подготовка текста статьи;

Д. Д. Васимов, анализ спектров КР, сопоставление с данными квантово-химических расчетов;

С. М. Кузнецов, регистрация и анализ спектров КР;

Е. В. Анохин, синтез сополимеров L-лактида и ε-капролактона, исследование методом спектроскопии ЯМР;

А. В. Бакиров, рентгеноструктурный анализ образцов, приготовление образцов поли(L-лактида) с различной степенью кристалличности;

К. Т. Калинин, синтез олигомеров L-лактида, исследование методом спектроскопии ЯМР;

В. А. Демина, приготовление композитов поли(L-лактида) и гидроксипапатита;

Н. Г. Седуш, синтез и приготовление всех образцов, подготовка текста статьи;

С. Н. Чвалун, руководство проведением синтеза и приготовлением образцов, исследованиями методами рентгеноструктурного анализа и спектроскопии ЯМР;

М. Н. Московский, регистрация и анализ спектров КР, подготовка текста статьи;

Г. Ю. Николаева, анализ литературных данных, подготовка текста статьи.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы внесли равноценный вклад в работу в части своих компетенций, ознакомлены с текстом статьи и согласны с ним. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.



СВАРКА и РЕЗКА

20-я международная специализированная
выставка оборудования, приборов
и инструментов для сварки и резки

7-10.04.2020



minskexpo.com



МАШИНОСТРОЕНИЕ

Международная специализированная выставка



ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ, ПОКРЫТИЯ

Международная специализированная выставка



ЛИТМЕТЭКСПО

Международная специализированная выставка



Организатор:

МИНСКЭКСПО

Тел.: +375 17 226 98 58; +375 17 226 90 83

Факс: +375 17 226 98 58; +375 17 226 99 36

E-mail: e_fedorova@minskexpo.com

Беларусь, г. Минск,
проспект Победителей, 20/2



ПРИ ПОДДЕРЖЕ
АКАДЕМИИ НАВИГАЦИИ
И УПРАВЛЕНИЯ ДВИЖЕНИЕМ

ВТОРАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ

БОРТОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ УПРАВЛЕНИЯ

10 АПРЕЛЯ 2025

г. Москва, Проспект Мира, 125

ТЕЛЕФОН ДЛЯ СПРАВОК

+7 (495) 981-56-30

доб. 16-04 *АШМАРИН ВЛАДИМИР*

доб. 18-61 *СИНЕЛЬНИКОВ АНТОН*

ВСЯ ИНФОРМАЦИЯ ПО ССЫЛКЕ

<http://anudmsk.ru/news/news12.html>