

ХИМИЯ

УДК 541.64:544.72.023.2

Л. П. КРУЛЬ¹, Г. В. БУТОВСКАЯ², О. В. ШАХНО¹, А. А. РОГАЧЕВ³,
 член-корреспондент А. В. РОГАЧЕВ⁴, Д. В. ТАПАЛЬСКИЙ⁵,
 Е. Д. СКАКОВСКИЙ⁶, Л. Ю. ТЫЧИНСКАЯ⁶

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИЛАКТИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ АКТИВНОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
 krul@bsu.by; shahno1990@mail.ru

²Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, Минск, Беларусь
 galina_butovskaya@mail.ru

³Белорусский государственный университет транспорта, Гомель, Беларусь
 rogachev78@mail.ru

⁴Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, Гомель, Беларусь
 priem.kom@gsu.by

⁵Гомельский государственный медицинский университет, Гомель, Беларусь
 tapalskiy@gmail.com

⁶Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь
 spektr@ifoch.bas-net.by; sed@ifoch.bas-net.by

Методами спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C и поляриметрии установлено, что при формировании тонких пленок поли-L-лактида путем осаждения из активной газовой фазы происходит деструкция исходного полимера до крупных фрагментов с сохранением полимерного состояния вещества. Одновременно конфигурационные превращения макромолекулы приводят к увеличению содержания в ней D-звеньев с 4 до 12 мол. %, в результате чего исходный аморфно-кристаллический полимер превращается в аморфный. Переход поли-L-лактида в тонкопленочное состояние сопровождается изменением не только фазового, но и релаксационного состояния полимера, что является дополнительной причиной ускорения высвобождения из пленки биоцидных добавок.

Ключевые слова: полилактид, активная газовая фаза, тонкие пленки, осаждение, деструкция.

L. P. KRUL¹, G. V. BUTOVSKAYA², O. V. SHAKHNO¹, A. A. ROGACHEV³, A. V. ROGACHEV⁴,
 D. V. TAPALSKI⁵, E. D. SKAKOVSKI⁶, L. Yu. TYCHINSKAYA⁶

MECHANISM OF FORMATION OF POLYLACTIDE COATINGS FROM THE ACTIVE GAS PHASE

¹Belarusian State University, Minsk, Belarus
 krul@bsu.by; shahno1990@mail.ru

²Institute for Physico-Chemical Problems of Belarusian State University, Minsk, Belarus
 galina_butovskaya@mail.ru

³Belarusian State University of Transport, Gomel, Belarus
 rogachev78@mail.ru

⁴Francisk Skorina Gomel State University, Gomel, Belarus
 priem.kom@gsu.by

⁵Gomel State Medical University, Gomel, Belarus
 tapalskiy@gmail.com

⁶Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
 spektr@ifoch.bas-net.by; sed@ifoch.bas-net.by

The mechanism of deposition of a poly-L-lactide film from the active gas phase has been shown to be associated with destructing a macromolecule into large fragments rather than with depolymerizing a poly-L-lactide film to a monomer followed by its polycondensation on substrate. The transformation of the initial polymer powder into a thin film under the great energetic effect is accompanied by decreasing the molecule mass, while the D-isomer content increases from 4 to 12 %. In so doing, not only the phase state of the polymer changes from semi-crystalline to amorphous one, but the poly-L-lactide relaxation state is transformed from glass to rubber one; these changes could promote an accelerated release of different biocide additives from the film.

Keywords: polylactide, active gas phase, thin films, deposition, degradation.

Введение. Одним из наиболее эффективных современных методов получения тонкопленочных наноразмерных полимерных покрытий на различных подложках является их нанесение из активной газовой фазы, генерируемой в вакууме путем высокоэнергетического воздействия на исходный полимер, в частности, в процессе обработки его порошка пучком электронов [1–3]. Конечным результатом такого воздействия оказывается осаждение тонкой полимерной пленки на подложке.

Механизмы образования полимерных покрытий из активной газовой фазы с использованием полимеров различной химической природы детально не установлены. Обычно считают, что процесс формирования покрытия включает ряд стадий: 1) генерация активной газовой фазы, которая начинается с высокоэнергетического воздействия на полимерную мишень; 2) перенос летучих частиц из зоны генерации до поверхности подложки; 3) осаждение, предполагающее взаимодействие частиц с поверхностью с образованием покрытия [3].

Наименее изученными до настоящего времени остаются химические аспекты формирования тонких пленок. Предполагается, что определяющую роль при переводе облучаемого полимера в газовую фазу играют процессы деструкции макромолекул, сопровождающиеся образованием мономера, а при осаждении – процессы полимеризации образовавшегося мономера на твердой поверхности [4]. Однако даже для таких хорошо изученных крупнотоннажных полимеров, как полиэтилен, политетрафторэтилен и т. п., экспериментальные данные по изменению молекулярных характеристик полимеров при получении из них тонких полимерных пленок из активной газовой фазы практически отсутствуют. С учетом того, что формирование полимерных пленок при высокоэнергетическом воздействии осуществляется не при атмосферном давлении, а в вакууме допускается возможность и непосредственного переноса макромолекул от мишени к подложке [5]. Стоит также упомянуть, что переход полимера с относительно невысокой молекулярной массой (до 10^5 г/моль) в газовую фазу наблюдался ранее при сверхкритических условиях [6].

Значительный научный и практический интерес представляет формирование из активной газовой фазы покрытий на основе биodeградируемых полилактидов (ПЛ). Так, использование кристаллизующегося поли-*L*-лактида (П-*L*-Л) в качестве компонента композиционного антибактериального покрытия медицинских металлических имплантатов временного действия, нанесенного на их поверхность из активной газовой фазы, способствует ускорению высвобождения биоцидных добавок из полимерной пленки, что повышает эффективность их терапевтического действия [7].

Механизм переноса П-*L*-Л, определяющий особенности структуры и транспортных свойств образующегося покрытия, до последнего времени оставался практически не изученным. Известно, что ПЛ относятся к полимерам, преимущественно деструктирующим в поле ионизирующих излучений [8]. Однако глубина протекания деструкции при формировании покрытия из активной газовой фазы под действием электронного пучка остается невыясненной. Неизвестно, ограничивается ли процесс распадом полимерных цепей на достаточно крупные фрагменты, в которых полимерное состояние вещества сохраняется, или же деструкция доходит до олигомеров или даже до мономера, а полимер в процессе формирования покрытия синтезируется путем соединения низкомолекулярных продуктов распада макромолекул. Отсутствуют также экспериментальные данные относительно конфигурационных превращений макромолекул, приводящих к увеличению содержания *D*-звеньев, которые в принципе возможны при высокоэнергетическом воздействии на П-*L*-Л [9].

Цель работы – установление наиболее вероятного механизма формирования полилактидного покрытия из активной газовой фазы.

Материалы и методы исследования. Основным объектом исследования явился промышленный П-*L*-Л марки 4042D фирмы Nature Works LLC (США). Кроме того, использовали П-*L*-Л, отличающийся от него среднечисловой молекулярной массой $\langle M_n \rangle$ и содержанием *L*- и *D*-звеньев в макромолекулах [10], а также *L*-лактид фирмы Sigma-Aldrich Chemie GmbH.

Осаждение пленок из активной газовой фазы, образованной продуктами электронно-лучевого диспергирования порошков исследуемых П-*L*-Л и *L*-лактида, проводили в вакуумной

установке ВУ-2М. В качестве источника электронов использовали электронно-лучевой прожектор с катодом прямого накала, позволяющий формировать пучки с плотностью тока $I = 50\text{--}150 \text{ А/м}^2$, энергией частиц $E = 0,1\text{--}2,5 \text{ кэВ}$, площадью пятна $S = (1\text{--}5) \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$. Начальное давление остаточных газов в вакуумной камере равнялось $\approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$. Расстояние от электронной пушки до мишени составляло 200 мм, а от мишени до подложки – 150 мм. В качестве материала подложки при получении образцов для атомно-силовой микроскопии (АСМ) использовали пластины монокристалла кремния.

Характеристики молекулярной структуры П-*L*-Л ($\langle M_n \rangle$ и содержание *L*- и *D*-звеньев в макромолекулах) определяли как в исходном полимере, так и в покрытии, которое было механически отделено от подложки.

Величину $\langle M_n \rangle$ находили методом спектроскопии ЯМР ^1H , содержание *L*- и *D*-звеньев в макромолекулах – методом поляриметрии. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C растворов ПЛ в дейтерохлороформе (CDCl_3) регистрировали при комнатной температуре на спектрометре Bruker-500 с рабочими частотами 500 и 125,8 МГц для ядер ^1H и ^{13}C соответственно. Химические сдвиги δ в спектрах ^{13}C измерялись с использованием в качестве репера сигнала растворителя ($\delta = 77,23 \text{ м. д.}$), в ^1H -спектрах – примеси в дейтерированном растворителе (CHCl_3 , $\delta = 7,27 \text{ м. д.}$). Запись спектров ЯМР ^{13}C проводили в количественном режиме с учетом времени спин-решеточной релаксации и применением импульсной последовательности Inverse gated. Для ЯМР ^1H использовали 30-градусный импульс. Образцы готовили путем растворения 50 мг вещества в 0,5 мл CDCl_3 . Из спектров ЯМР ^1H определяли интегральные интенсивности сигналов, соответствующие протону метинной группы основной цепи (I_o) – $\delta = 5,15 \text{ м. д.}$ и метинному протону концевой группы (I_k) – $\delta = 4,35 \text{ м. д.}$ Величину $\langle M_n \rangle$ рассчитывали по уравнению

$$\langle M_n \rangle = I_o / I_k \cdot M_{зв},$$

где $M_{зв}$ – молекулярная масса мономерного звена, равная 72 г/моль.

Угол оптического вращения и удельное оптическое вращение растворов полимеров в хлороформе определяли при температуре 25 °С на автоматическом поляриметре АТАГО АР-300 в ячейке длиной 100 мм при 589,3 нм. Содержание *D*-звеньев (x_D , %) в ПЛ вычисляли по уравнению

$$x_D, \% = \frac{([\alpha]_{\text{ПЛ}} - [\alpha]_{\text{П-Л-Л}})}{2[\alpha]_{\text{П-Л-Л}}} \times 100 \%,$$

где $[\alpha]_{\text{ПЛ}}$ и $[\alpha]_{\text{П-Л-Л}}$ – удельное оптическое вращение исследуемого образца ПЛ и П-*L*-Л, не содержащего *D*-звеньев соответственно.

Среднюю температуру плавления ПЛ $\langle T_{\text{пл}} \rangle$ определяли из термограмм, записанных в воздушной атмосфере на приборе NETZSCH STA 449С (режим ДСК, скорость нагрева 5 °С/мин, интервал температур 30–500 °С).

Морфологию поверхности пленок П-*L*-Л изучали с помощью мультимодового сканирующего микроскопа Solver PRO фирмы NT-MDT (Россия) в полуконтактном режиме. В качестве зонда применяли кремниевый кантилевер серии NSG 10 с силовой постоянной 11,5 Н/м и радиусом при вершине, меньшим 10 нм. Частота сканирования составляла 3 Гц.

Характеристики исходных полимеров приведены в таблице.

Характеристики исследованных полимеров

Полимер	$\langle M_n \rangle \cdot 10^{-3}$, г/моль	x_D , %	$\langle T_{\text{пл}} \rangle$, °С
П- <i>L</i> -Л 4042D	96	4+1	157,0
П- <i>L</i> -Л*	6,1	6+1	134,4

Пр и м е ч а н и е. * – синтезирован по известной методике из *L*-лактода, полученного микробиологическим способом [10].

Результаты и их обсуждение. Воздействие пучка электронов на порошок П-*L*-Л марки 4042D приводит к формированию на подложке тонкопленочного покрытия, толщина которого в зависимости от условий получения изменяется от 100 до 700 нм. АСМ-изображение поверхности

пленки (рис. 1) свидетельствует о том, что покрытие, сформировавшееся при нанесении ПЛ из активной газовой фазы, действительно является сплошным, а не островковым.

Отметим, что сплошное покрытие из промышленного высокомолекулярного П-*L*-Л марки 4042D удалось получить только в узком диапазоне энергетических параметров электронного пучка. Однако при использовании в качестве мишени низкомолекулярного П-*L*-Л ($\langle M_n \rangle = 6,1 \cdot 10^3$ г/моль) указанный диапазон становится существенно более широким. Следовательно, низкомолекулярный ПЛ оказывается в большей степени пригодным для получения полилактидных покрытий, чем высокомолекулярный. По-видимому, это связано с тем, что из него легче формируются фрагменты цепей, длина которых является оптимальной с точки зрения возможности переноса на подложку с последующим формированием низкомолекулярного полимерного покрытия. Если же в качестве мишени используется мономер, из которого обычно синтезируется П-*L*-Л, а именно *L*-лактид, полилактидное покрытие на подложке вообще не образуется.

Сравнительное исследование молекулярно-массовых характеристик П-*L*-Л марки 4042D в исходном порошке и в пленках, полученных на твердых подложках, показало, что формирование покрытий из активной газовой фазы сопровождается существенным снижением величины средней длины макромолекул. Величина $\langle M_n \rangle$ в пленке, сформированной из активной газовой фазы при использовании в качестве мишени П-*L*-Л марки 4042D, составляет $1,5 \cdot 10^4$ г/моль, что почти в 6 раз ниже по сравнению с исходным порошком полимера (см. таблицу). Кривые молекулярно-массового распределения исходного полимера и полимера, нанесенного на подложку, нами пока не получены. Однако косвенно, на основании АСМ-изображений топографии поверхности полимерных пленок, нанесенных из активной газовой фазы и затем выдержанных в воде (рис. 2), можно утверждать, что при нанесении полилактидных покрытий из активной газовой фазы происходит и изменение кривой молекулярно-массового распределения.

На рис. 2 видно, что контакт полилактидного покрытия с водой сопровождается появлением в нем блистеров диаметром 300–600 нм и высотой до 100 нм, количество которых увеличивается со временем. Поскольку причиной появления блистеров является растворение в воде низкомолекулярных фракций полимера [11], полученные данные означают, что при нанесении ПЛ пленок из активной газовой фазы происходит не только снижение средней длины цепи исходного полимера, но и увеличение содержания низкомолекулярной фракции.

Сравнительное исследование исходного П-*L*-Л марки 4042D и ПЛ, осажденного из активной газовой фазы при использовании П-*L*-Л марки 4042D в качестве мишени, проведенное методом ЯМР ^{13}C (рис. 3), выявило различие в их стереосоставе.

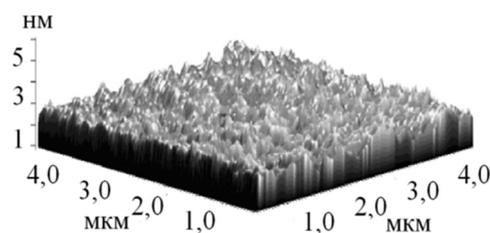


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности полилактидной пленки, полученной при осаждении из активной газовой фазы (мишень – П-*L*-Л марки 4042D)

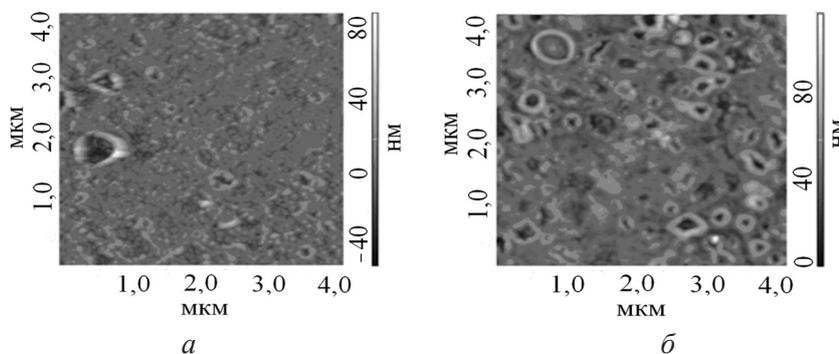


Рис. 2. АСМ-изображения топографии поверхности полимерных пленок, нанесенных из активной газовой фазы с использованием П-*L*-Л в качестве мишени с последующим выдерживанием в воде при комнатной температуре в течение 2 (а) и 24 (б) ч

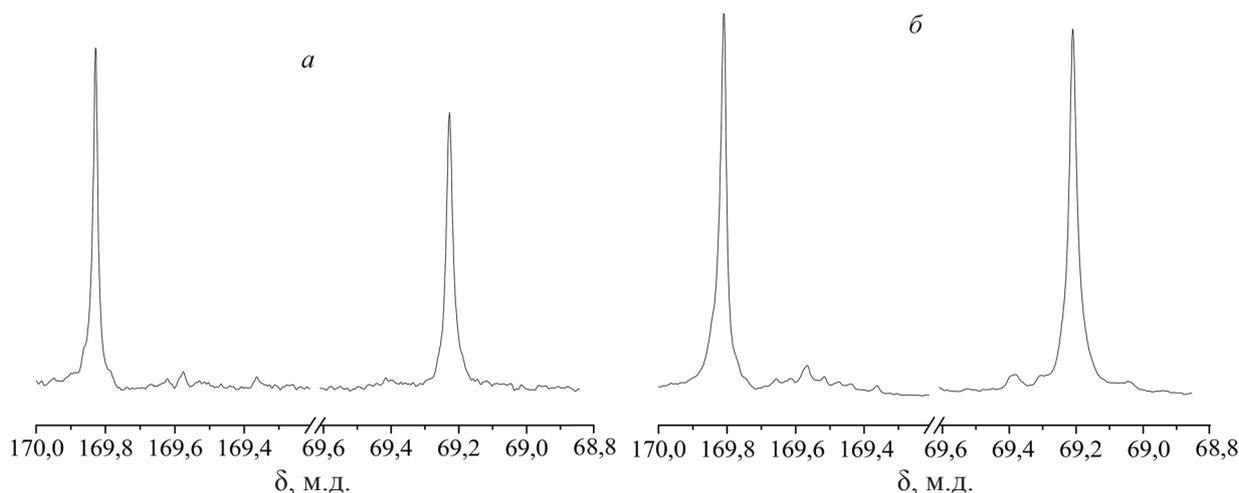


Рис. 3. Фрагменты спектров ЯМР ^{13}C исходного П-Л-Л марки 4042D (а) и ПЛ, осажденного из активной газовой фазы (б)

В области химических сдвигов атома углерода карбоксильной группы (169,2–170,0 м. д.) как для исходного полимера, так и для полимера, нанесенного из активной газовой фазы, кроме сильного сигнала при 169,83 м. д., наблюдаются два слабых сигнала при 169,38 и 169,57 м. д. (присутствуют и другие сигналы, но с еще меньшей интенсивностью), причем для осажденного полимера интенсивность этих сигналов выше. В соответствии с [12], сильный сигнал при 169,83 м. д. относится к *iiii* последовательности *L*-звеньев макромолекулы; а слабые сигналы при 169,38 и 169,57 м. д. – соответственно к *isii* и к *iisii*, *sisii*, *sisis* последовательностям *L*- и *D*-звеньев. Однако из-за низкой интенсивности сигналов, относящихся к последовательностям *L*- и *D*-звеньев, количественно определить содержание различных стереозвеньев в макромолекулах по интенсивности сигналов в области химических сдвигов атома углерода карбоксильной группы не удалось. В то же время в области химических сдвигов атома углерода метиленовой группы (69,8–69,6 м. д.) спектры ЯМР ^{13}C исходного полимера и полимера, нанесенного из активной газовой фазы, существенно отличаются друг от друга. В спектре исходного П-Л-Л наблюдается сигнал при 69,20 м. д., относящийся к *iiii* последовательности *L*-звеньев. В спектре ПЛ, полученного из активной газовой фазы, кроме этого сигнала видны также слабые сигналы при 69,40, 69,31 и 69,04 м. д., обусловленные последовательностями, которые содержат *D*-звенья. Увеличение интенсивности сигналов дополнительных последовательностей можно объяснить возрастанием содержания *D*-звеньев в полимере, осажденном из активной газовой фазы.

Содержание *D*-звеньев в исходном П-Л-Л марки 4042D, а также в полученном из активной газовой фазы покрытии на его основе было найдено методом поляриметрии. В макромолекулах исходного П-Л-Л оно составило 4 ± 1 мол. % *D*-звеньев. При осаждении полимера из активной газовой фазы содержание *D*-звеньев увеличивается до 12 ± 1 мол. %.

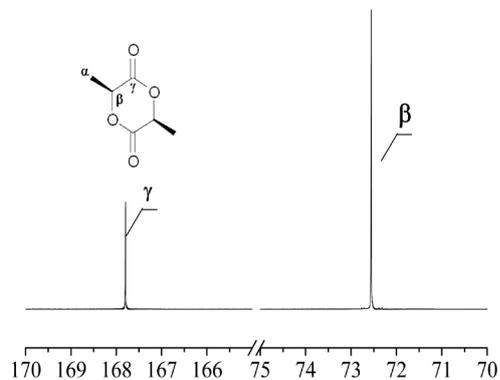


Рис. 4. Фрагменты спектра ЯМР ^{13}C *L*-лактида

Данные спектроскопии ЯМР ^{13}C позволяют также утверждать, что ни в исходном П-Л-Л марки 4042D, ни в покрытии на его основе, полученном из активной газовой фазы, мономер не содержится. Это следует из отсутствия сигналов при 72,56 и 167,80 м. д., характерных для *L*-лактида (рис. 4).

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что полилактидные покрытия на твердой подложке легко образуются, если в качестве мишени используется не мономер, а готовый полимер, причем при одинаковых энергетических параметрах электронного пучка формирование покрытия из низкомолекулярного ($\langle M_n \rangle = 6,1 \cdot 10^3$ г/моль) полимера протекает

эффективнее, чем из высокомолекулярного ($\langle M_n \rangle = 9,6 \cdot 10^4$ г/моль). Высокомолекулярный П-*L*-Л при этом подвергается деструкции, которая, однако, не доходит до мономера, а ограничивается появлением растворимой в воде низкомолекулярной фракции. Наряду с деструкцией в макромолекулах высокомолекулярного П-*L*-Л увеличивается содержание *D*-звеньев (с 4 до 12 мол. %), что приводит к повышению доли последовательностей, содержащих *D*-звенья.

Расширение молекулярно-массового распределения П-*L*-Л и, особенно, увеличение содержания *D*-звеньев в макромолекуле с 4 до 12 мол. %, происходящее при формировании тонких пленок методом осаждения из активной газовой фазы, приводит к изменению фазового состояния пленок, а именно к их необратимой аморфизации [13], поскольку П-*L*-Л, содержащий более 10 мол. % *D*-звеньев, не способен к кристаллизации [12]. Следовательно, обнаруженная ранее аморфность структуры тонких пленок П-*L*-Л, формируемых из активной газовой фазы, является следствием химических изменений в молекулярной структуре полимера, происходящих под комбинированным тепловым и высокоэнергетическим воздействием потока ускоренных электронов. Определяющую роль играет переход от упорядоченной цепи П-*L*-Л к неупорядоченной конфигурации цепи ПЛ, содержащего больше *D*-звеньев.

Принципиально важным для понимания механизма процесса формирования полилактидного покрытия из активной газовой фазы является изучение процессов, происходящих с исходным порошком полимера при действии на него пучка электронов в условиях низкого давления в системе. Поскольку экспериментально доказано, что при использовании в качестве мишени индивидуального *L*-лактида покрытие не образуется, маловероятным представляется механизм, связанный с деполимеризацией П-*L*-Л в газовой фазе до мономера под действием пучка электронов с последующей поликонденсацией *L*-лактида на подложке. Полученным экспериментальным данным удовлетворяет механизм осаждения полимерной пленки из активной газовой фазы, связанный не с деполимеризацией П-*L*-Л до мономера, а деструкцией до крупных фрагментов, в которых полимерное состояние вещества сохраняется. Сохранение полимерного состояния вещества в продуктах деструкции макромолекул П-*L*-Л следует из экспериментально определенной величины их $\langle M_n \rangle$, составляющей $1,5 \cdot 10^4$ г/моль. Ранее [15] было показано, что на термомеханических кривых продуктов деструкции ПЛ с $\langle M_n \rangle = 1,5 \cdot 10^4$ г/моль отчетливо проявляются переходы из стеклообразного релаксационного состояния в высокоэластическое и из высокоэластического в вязкотекучее. Следовательно, материал образовавшегося покрытия является типичным полимером, а не олигомером. Возможность перехода в газовую фазу крупных фрагментов макромолекул ПЛ, образовавшихся в результате деструкции, инициированной высокоэнергетическим воздействием на полимер и высокой температурой, достигающей 1000 °С [3], обеспечивается тем, что их длина при условии низкого давления в системе допускает разрушение существующих между ними межмолекулярных связей без дополнительного разрыва химических связей в главной цепи макромолекулы.

Таким образом, полилактидное покрытие, полученное из активной газовой фазы при использовании в качестве мишени аморфно-кристаллического высокомолекулярного П-*L*-Л ($\langle M_n \rangle = 9,6 \cdot 10^4$ г/моль), представляет собой аморфный низкомолекулярный ($\langle M_n \rangle = 1,5 \cdot 10^4$ г/моль) полимер. Такой ПЛ при температуре, близкой к комнатной, должен находиться в высокоэластическом релаксационном состоянии [15]. Следовательно, переход П-*L*-Л в тонкопленочное состояние, который реализуется при получении покрытия из активной газовой фазы, сопровождается изменением не только фазового, но и релаксационного состояния полимера. Высокоэластичность ПЛ в образовавшемся покрытии может быть дополнительным фактором, который, наряду с аморфностью пленки, обуславливает ускорение высвобождения из нее биоцидных добавок.

Список использованной литературы

1. Ткачук, Б. В. Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы / Б. В. Ткачук, В. М. Колотыркин. – М., 1977. – 216 с.
2. Красовский, А. М. Получение тонких пленок распылением полимеров в вакууме / А. М. Красовский, Е. М. Толстых. – Минск, 1989. – 181 с.
3. Рогачев, А. А. Физико-химия полимерных покрытий, осаждаемых из активной газовой фазы / А. А. Рогачев. – М., 2014. – 287 с.

4. *Gritsenko, K. P.* Thin film deposition of polymers by vacuum degradation / K. P. Gritsenko, A. M. Krasovsky // Chem. Rev. – 2003. – Vol. 103, N 9. – P. 3607–3649.
5. *Файнштейн, А. И.* Формирование тонкопленочных покрытий из активной газовой фазы циклических полиолефинов / А. И. Файнштейн, А. И. Силантьев // Высокомолек. соед. А. – 1988. – Т. 30, № 4. – С. 834–838.
6. *Гумеров, Ф. М.* Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров / Ф. М. Гумеров, А. Н. Сабирзянов, Г. И. Гумерова. – Казань, 2007. – 336 с.
7. Новое антибактериальное покрытие на основе смеси полиуретана с поли-L-лактидом / Д. В. Тапальский [и др.] // Докл. НАН Беларуси. – 2013. – Т. 57, № 4. – С. 89–95.
8. *Malinowski, R.* Effects of electron radiation on properties of PLA / R. Malinowski, P. Rytlewski, M. Żenkiewicz // Arch. Mater. Sci. Eng. – 2011. – Vol. 49, N 1. – P. 25–32.
9. Thermal decomposition of biodegradable polyesters—II. Poly (lactic acid) / F. D. Kopinke [et al.] // Polym. Degrad. Stab. – 1996. – Vol. 53, N 3. – P. 329–342.
10. Молекулярная структура полимера L-молочной кислоты, полученной микробиологическим синтезом / Г. В. Бутовская [и др.] // Материалы Междунар. науч.-техн. конф. «Полимерные композиты и трибология» (Поликомтриб-2015), 23–26 июня 2015 г. г. Гомель, Беларусь. – Гомель, 2015. – С. 43.
11. *Sharp, J. S.* Swelling-induced morphology in ultrathin supported films of poly (d, l- lactide) / J. S. Sharp, R. A. L. Jones // Phys. Rev. E. – 2002. – Vol. 66, N 1. 011801. – DOI: 10.1103/PhysRevE.66.011801.
12. *Belleney, J.* Influence of the nature of the ligand on the microstructure of poly d, l-lactides prepared with organo-aluminum initiators / J. Belleney, M. Wisniewski, A. Le Borgne // Eur. Polym. J. – 2004. – Vol. 40. – P. 523–530.
13. Структура и свойства тонких пленок поли-L-лактида / Л. А. Марченко [и др.] // Свиридовские чтения: сб. ст. / Белорус. гос. ун-т; редкол.: О. А. Ивашкевич (пред.) [и др.]. – Минск, 2014. – Вып. 10. – С. 247–261.
14. *Buchatip, S.* Synthesis and mechanical properties of poly (LLA-co-DLLA) copolymers / S. Buchatip, A. Petchsuk, K. Kongsuwan // JOM. – 2008. – Vol. 18. – P. 175–180.
15. *Круль, Л. П.* Структура и физико-химические свойства биодegradуемых материалов на основе полилактидов / Л. П. Круль, Д. А. Белов, Г. В. Бутовская // Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. – 2011. – № 3. – С. 5–10.

Поступило в редакцию 02.11.2015