

УДК 691.175.2

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И КРАХМАЛА

© 2024 г. В. А. Демина¹, *, А. А. Ступников¹,
П. М. Готовцев², [С. В. Крашенников]¹, С. Н. Чвалун¹

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук, Москва, 117393 Россия

²ФГАОУ ВО “Московский физико-технический институт (национальный
исследовательский университет)”, Московская обл., г. Долгопрудный, 141701 Россия

*e-mail: demina.varvara@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.11.2024 г.

После доработки 06.11.2024 г.

Принята к публикации 07.11.2024 г.

Созданы композиции полилактид/крахмал/поликапролактон, перспективные для изготовления биоразлагаемых упаковочных материалов. Изучено влияние состава предлагаемых смесей на их механические свойства и способность к разложению как в условиях *in vitro* в ускоренном режиме в воде, так и в почве средней полосы России. Показано, что небольшое добавление поликапролактона улучшает переработку полилактоида, а также снижает хрупкость данных композиций при концентрациях крахмала до 30 вес. %.

Ключевые слова: полилактид, крахмал, биоразложение

DOI: 10.56304/S023427582406005X

ВВЕДЕНИЕ

Проблема накопления в окружающей среде полимерных отходов становится все острее. Достаточно популярным ее решением в свое время было введение в полимер добавок, инициирующих его разложение, при этом материал распадается до полимерных микрочастиц, так называемого почвенного субстрата. Однако такой способ не решает проблему, а скорее переводит ее на более сложный уровень – данные микрочастицы пластика оказывают негативное влияние на многие аспекты жизни, например, попадая в пищу планктона, уменьшают его популяцию в мировом океане и, как следствие, всей дальнейшей пищевой цепочки, их находят в стеблях растений и даже в плаценте человека [1]. Другой способ решения проблемы накопления отходов – это разработка биоразлагаемых полимерных материалов, синтезированных из возобновляемого растительного сырья, например, полиэфир. Однако технология получения таких полимеров достаточно сложная и, как следствие, они обладают достаточно высокой стоимостью. Кроме того, хотя полиэфир и разлагается до углекислого газа и воды, но время разложения

может достигать нескольких лет, что достаточно долго для утилизации упаковочных материалов.

Создание композиционных материалов с наполнителями природного происхождения, с одной стороны, снижает стоимость конечного продукта, а с другой стороны, использование гидрофильных соединений должно ускорить деградацию гидролитически разлагаемых полиэфиров. Проблема создания таких композитов заключается в сложности равномерного диспергирования термодинамически несовместимых компонент (гидрофобной матрицы и гидрофильного наполнителя) и низкой межфазной связи, что снижает механические характеристики матрицы.

Для решения данной проблемы предлагают различные подходы. В работе [2] разработали метод твердофазового смешения для получения композитов на основе полилактоида (PLA), крахмала, микрокристаллической целлюлозы, хитозана и этилцеллюлозы. Добавление полисахаридов к полилактоиду приводит к увеличению его модуля упругости с 2.6 ГПа до 3.2 и 3.9 ГПа при добавлении в композит 40 вес. % крахмала и микрокристаллической целлюлозы, соответственно. При использовании других наполнителей данный эффект менее выражен. Прочность и относительное удлинение при разрыве падают при увеличении концентрации наполнителя. Изменение механических характе-

Список сокращений: PLA – полилактид, PCL – поликапролактон, РНВ – полигидроксibuтират, PLLA – поли(L-лактид), ПЭГ – полиэтиленгликоль.

ристик происходит симбатно с увеличением содержания полисахарида.

Увеличить деформацию композита можно путем пластификации матрицы или наполнителя. Для пластификации наполнителя, например, крахмала, могут быть использованы вода, глицерин, различные сахара и др. В процессе пластификации крахмала, температура разложения которого, как и у многих полисахаридов ниже температуры плавления [3], происходит его “желатинизация”, он становится более аморфным, а температура переработки снижается.

Для пластификации полимерной матрицы, например, полилактида, используют низкомолекулярные сложные эфиры, такие как триэтилцитрат, трибутилцитрат, глицерин триацетат, а также лактиды и олигомеры молочной кислоты [4, 5].

При пластификации как матрицы, так и наполнителя недостаток использования низкомолекулярных соединений – это их возможная миграция при старении материала и, как следствие, его охрупчивание. Более эффективна пластификация матрицы [5]. Наиболее популярными полимерами для этой цели в случае PLA являются полибутиленсукцинат, поликапролактон (PCL) и полигидроксибутират (PHB). Эти полимеры по-разному смешиваются с полилактидом. Так полибутиленсукцинат образует непрерывную фазу при концентрациях до 42 вес. % [5], в то время как поликапролактон смешивается с разделением фаз при его добавлении до нескольких процентов. Следует заметить, что смеси PLA и PCL (80\20) разлагаются в условиях домашнего компостирования, в то время как чистый полилактид не компостируется в домашних условиях [6]. Совместимость полилактида и PHB зависит от их молекулярной массы [5]. Так низкомолекулярный α -PHB ($M_w = 9400$) смешивается с PLLA ($M_w = 680000$) до 50 мас. %, тогда как высокомолекулярный α -PHB ($M_w = 140000$) не смешивается. Для пластификации полилактида используют и другие полимеры. Так, например, для увеличения эластичности композиционных материалов полилактид/полисахариды в композиты было добавлено до 27 вес. % от общей массы полиэтиленгликоля (ПЭГ) с различной молекулярной массой ($M_w = 600, 1000$ и 4000 Да) [2]. Использование пластификатора приводило к уменьшению модуля упругости и прочности на разрыв независимо от молекулярной массы ПЭГ, при этом удлинение при разрыве практически не изменялось при содержании ПЭГ до 10 вес. %. В работе [7] было показано, что при смешении полиэтилена с полисахаридами и 20 вес. % ПЭГ происходит резкое увеличение относительного удлинения при разрыве композиций, а при дальнейшем увеличении концентрации ПЭГ удлинение падает. Данный эффект авторы связывают с фазовым разделением компонентов. Если количество добавленного ПЭГ

составляет менее 20%, сегментальная подвижность полиэтилена увеличивается и, как следствие увеличивается удлинение при разрыве; однако дальнейшее увеличение содержания ПЭГ приводит к расслоению смеси. Авторы также изучали деградацию полученных смесей. Наибольшая потеря массы при деградации наблюдается в композитах с крахмалом, при этом добавление пластификатора ускоряет ее. В настоящее время из-за образования микропластика [1] наполнение полиолефинов не является перспективным направлением получения биоразлагаемых композитов и, поэтому, разработка полностью биоразлагаемых композитов более предпочтительна.

Целью настоящей работы является исследование влияния условий получения биоразлагаемых композиционных материалов на основе полилактида, а также концентрации наполнителя природного происхождения (горохового крахмала) на структуру и свойства этих композиций, а также их способность к разложению в различных условиях.

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе в качестве матрицы использовали поли(L-лактид) 4032D (PLLA) с молекулярной массой 136 кДа фирмы NatureWorks (США), поликапролактон (PCL) $M_n = 80$ кДа, (Sigma-Aldrich, США). Крахмал, выработанный из гороха посевного сорта “Сантана”, был предоставлен ВНИИ крахмалопродуктов – филиал ФГБНУ “ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова” РАН. Характеристики крахмала приведены в табл. 1. Частицы крахмала имеют слегка сплюснутую эллипсоидную форму с гладкой поверхностью. Средний размер частиц вдоль большей оси составил 32 мкм.

Композиционные материалы были получены путем смешения полилактида и крахмала в двухроторном смесителе Rheomix (Thermo Fisher Scientific (НААКЕ), Германия) на основе лабораторной системы НААКЕ PolyLab OS (Thermo Fisher Scientific (НААКЕ)). Перед смешением крахмал и полилактид сушили в вакуумном шкафу при 120°C в течение 4 ч. Смесь полилактид-крахмал загружали в смеситель при 170°C , перемешивали 5 мин при скорости вращения шнеков 10 об./мин, затем еще 20 мин при скорости 50 об./мин.

Исследование поведения образцов при растяжении производили на разрывной машине Instron 5965 (Instron, США) при 22°C со скоростью шага 1 мм/мин, размеры рабочей части образца $30 \times 4 \times 2$ мм.

Деградацию полученных материалов изучали в лабораторных условиях (в воде при 37°C), а также в почве средней полосы России (естественные условия деградации полимерных упаковок – техногенное поверхностное образование, группа ар-

Таблица 1. Характеристики используемого крахмала
Table 1. Characteristics of the starch used

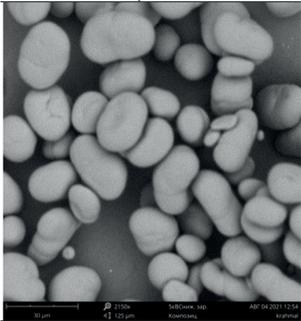
Характеристика	Содержание	Нормативный документ на метод испытаний
Массовая доля влаги, %	13.4	ГОСТ 55802
Массовая доля протеина, % СВ крахмала	0.48	ГОСТ 32159
Массовая доля золы, % СВ крахмала	0.12	ГОСТ 32159
Массовая доля амилозы, % СВ крахмала	36.3	ГОСТ ISO 6647-1
Водородный показатель (pH)	7.0	Водная суспензия крахмала 10 г/100 мл
Кислотность, мл 0.1 N раствора NaOH	2.8	ГОСТ 34457-2018
СЭМ-изображение зерен крахмала		

Таблица 2. Описание почвы по горизонтам
Table 2. Description of soil by horizons

Глубина, см	Горизонт	Описание
0–4	W (гумусово-слаборазвитый)	Коричнево-серый; влажноватый; порошистая структура; гранулометрический состав – легкий суглинок; мягкий; новообразований нет; включения: неразложившееся органические остатки, щебень, обломки асфальта; корней много; граница волнистая.
4–12	ТСН (техногенный)	Серо-палевый с оттенком желтого; влажноватый; выраженной единой структурой не обладает; гранулометрический состав – песок; единой плотностью не обладает; новообразований нет; множество антропогенных включений: куски асфальта, щебень, строительный мусор, прессованный песок, а также угли и слабо-разложившееся остатки растительного происхождения; корней мало; граница волнистая.
12–22	[AY] (серогумусовый погребенный)	Темно-серый до коричневого; влажноватый; комковато-порошистая структура; гранулометрический состав – легкий суглинок; мягкий; корней меньше, чем в вышележащем горизонте; включения: угли; новообразований нет.

тифабрикат, подгруппа артиурбистрат), описание почвы приведено в табл. 2.

Молекулярно-массовые характеристики PLLA определяли на хроматографическом комплексе Клауег (Германия), оснащенный рефрактометрическим детектором, колонкой Agilent PLgel 5 мкм MIXED-C, 300 × 7.5 мм (Agilent Technologies, США). Колонку калибровали по полистирольным стан-

дартам Agilent EasiVial GPC/SEC Calibration Standards (Agilent Technologies), элюэнт – ТГФ 100%, температура 40°C, скорость потока 1 мл/мин. PCL из композиций экстрагировали ледяной уксусной кислотой, для этого в 1 мл кислоты добавляли 20 мг смеси и грели 1 ч при 60°C. Осадок полилактида отделяли, промывали дистиллированной водой и сушили 1 ч в вакуумном шкафу при 140°C.

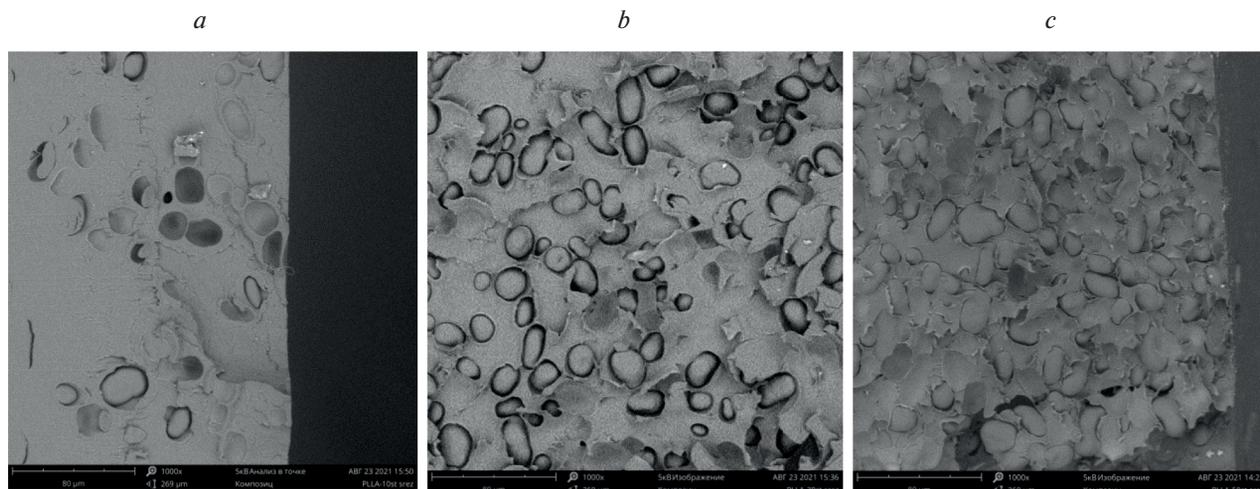


Рис. 1. СЭМ-изображение срезов композитов с наполнением: *a* – 10%, *b* – 30%, *c* – 50%.
Fig. 1. SEM image of composites with filling: *a* – 10%, *b* – 30%, *c* – 50%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При создании материала для биоразлагаемой упаковки необходимо найти оптимальное решение двух задач. С одной стороны, введение в полилактидную матрицу наполнителя природного происхождения приведет к снижению стоимости конечного материала, а с другой стороны, это неизбежно приведет к снижению механических характеристик материала.

В ходе работы было изучено влияние степени наполнения (от 3 до 50 вес. %) композиционных материалов на их структуру и свойства. Как следует из изображений электронной микроскопии (рис. 1), крахмал равномерно распределен по всему объему материала и не изменяет своей формы и размера даже при 50% наполнении. При этом вокруг частиц крахмала часто образуются воздушные полости. Повышение температуры смешения до 200°C приводит к деструкции материала и изменению цвета композита с молочного на желтоватый, но не улучшает качество смешения.

Как и ожидалось, введение крахмала приводит к снижению механических характеристик материала. Согласно данным табл. 3 прочность композиций при испытаниях на разрыв снижается по мере роста содержания наполнителя с 69.2 ± 0.5 МПа для чистого PLLA до 24 ± 7 МПа для образца на 50% наполненного крахмалом, так как последний выступает в роли дефектов. В тоже время модуль Юнга у этого образца достигает максимального значения в 2.9 ГПа.

К материалам для упаковки в зависимости от ее назначения предъявляют различные требования по механическим свойствам. К жесткой упаковке относят одноразовые контейнеры, стаканчики, подложки для нарезки и т.д., а к мягким –

пакеты и пленки для упаковки. По своим механическим характеристикам для производства жесткой упаковки подходят полученные смеси полилактида с крахмалом, однако достигаемая ими предельная деформация для создания мягкой упаковки смесей является недостаточной. Поэтому для увеличения пластичности в композиционные материалы добавляли PCL. Как было отмечено во введении, использование низкомолекулярных пластификаторов недостаточно эффективно, так как из-за их миграции происходит охрупчивание материала при старении

Благодаря пластификации поликапролактоном, введение даже 1 вес. % PCL в PLLA приводит к увеличению разрывной деформации с 5 до 14%, а при добавлении 12% деформация возрастает до 19%, при этом температура стеклования снижается на 4 и 5°C, соответственно (табл. 3). Интересно отметить, что введение 12% PCL приводит к снижению начала стеклования с 65 до 60°C. Модуль упругости и прочность также уменьшаются при добавлении пластификатора.

Введение 12 вес. % пластификатора в полимерную матрицу приводит к росту предельной деформации не только самого PLLA, но и его композитов крахмалом. Уровень деформации композиций составляет около 20% даже при добавлении 10 вес. % крахмала, как и у ненаполненных смесей (табл. 3).

При увеличении количества крахмала до 30 вес. % в композиции с PCL деформация уменьшается, но остается на уровне ~10%. При 40–50%-содержании наполнителя предельная деформация композиций уменьшается практически до значений образцов без пластификатора, однако прочность материалов выше. Наблюдаемое улучшение меха-

Таблица 3. Влияние концентрации крахмала и поликапролактона на механические свойства композиций при испытаниях на разрыв**Table 3.** Effect of starch and polycaprolactone concentrations on the composites mechanical properties during tensile tests

Шифр образца	Состав композиций			Модуль упругости, ГПа	Прочность, МПа	Деформация, %	T_g , °C
	PLLA, вес. %	PCL, вес. %	крахмал, вес. %				
PLLA	100	—	—	2.52 ± 0.02	69 ± 1	4.9 ± 0.5	65
PLLA-3St	97	—	3	2.49 ± 0.05	53.6 ± 1.7	3.1 ± 0.3	65
PLLA-10St	90	—	10	2.59 ± 0.04	49 ± 2	2.3 ± 0.1	65
PLLA-20St	80	—	20	2.62 ± 0.04	44.9 ± 0.2	1.9 ± 0.1	65
PLLA-30St	70	—	30	2.7 ± 0.1	50 ± 6	2.1 ± 0.3	65
PLLA-40St	60	—	40	2.91 ± 0.09	34 ± 10	1.3 ± 0.4	65
PLLA-50St	50	—	50	2.9 ± 0.2	24 ± 7	1.3 ± 0.5	65
1PCL	99	1	—	2.51 ± 0.05	68 ± 1	14 ± 7	61
4PCL	96	4	—	2.6 ± 0.1	65 ± 1	16 ± 5	62
8PCL	92	8	—	2.4 ± 0.1	61 ± 1	16 ± 2	61
12PCL	88	12	—	2.4 ± 0.1	59 ± 1	19 ± 5	60
12PCL-3St	85.36	11.64	3	2.37 ± 0.03	49 ± 1	26 ± 14	60
12PCL-10St	79.2	10.8	10	2.24 ± 0.06	52 ± 1	23 ± 3	60
12PCL-20St	70.4	9.6	20	2.31 ± 0.01	49 ± 1	7 ± 2	60
12PCL-30St	61.6	8.4	30	2.33 ± 0.04	46 ± 1	13 ± 6	60
12PCL-40St	52.8	7.2	40	2.61 ± 0.07	42 ± 1	3.5 ± 0.4	60
12PCL-50St	44	6	50	2.8 ± 0.04	41 ± 1	2.2 ± 0.4	60

Примечание. St — крахмал.

Note. St — starch.

нических свойств композиций с PCL вплоть до 20–30 вес. % наполнением крахмалом можно объяснить пластифицирующим действием поликапролактона и улучшением межфазной границы между матрицей и наполнителем.

Состав композиционной смеси влияет не только на механические свойства материалов, но и на скорость их деградации. Деградация полученных материалов была исследована *in vitro* в ускоренном режиме в воде при 37°C, что ниже температуры клейстеризации крахмала и исключает его вымывание из образца, а также в почве средней полосы России. Изменения внешнего вида образцов, изготовленных в виде лопаток, наблюдали только в первые 2 недели деградации *in vitro* — все лопатки, кроме чистого полилактида, побелели, а в образце с пластификатором и 50% содержанием крахмала 12PCL-50St образовались трещины. Данные изменения сопровождались заметным ростом веса образцов за счет сорбции воды, которая достигает 10 и 20% при содержании крахмала 30 и 50 вес. %, соответственно (рис. 2).

При добавлении пластификатора количество сорбированной воды растет в меньшей степени за счет гидрофобности поликапролактона. Повышенная сорбция воды должна сказаться и на скорости разложения.

Иная картина наблюдается при деградации в почве. Через месяц нахождения в почве существенных изменений во внешнем виде образцов с содержанием крахмала до 10% не наблюдается, также нет разницы в массе сорбированной воды образцов с пластификатором и без него. Отметим, что сорбция воды не превышала 2%. В то же время лопатки с содержанием крахмала 30 и 50% разрушались. При этом большему разрушению были подвержены пластины с пластификатором — образец с 50% содержанием крахмала был разрушен до мелких частей. Разрушение образцов может быть связано с биологическим воздействием, включая действие почвенной микрофлоры и прорастание мицелия грибов внутри лопаток (рис. 2e).

Важной характеристикой деградации полимера является изменение молекулярных характеристик. При смешении полилактида с крахмалом неизбежно происходит термо- и механодеструкция полимерной матрицы (рис. 3a). Добавление PCL сказывается и на молекулярно-массовом распределении макромолекул PLLA при создании смесей, снижая его механическую деструкцию за счет снижения вязкости смесей (рис. 3b). Средневесовая молекулярная масса полилактида при создании смесей с 50% крахмала уменьшается при этом со 114 до 65

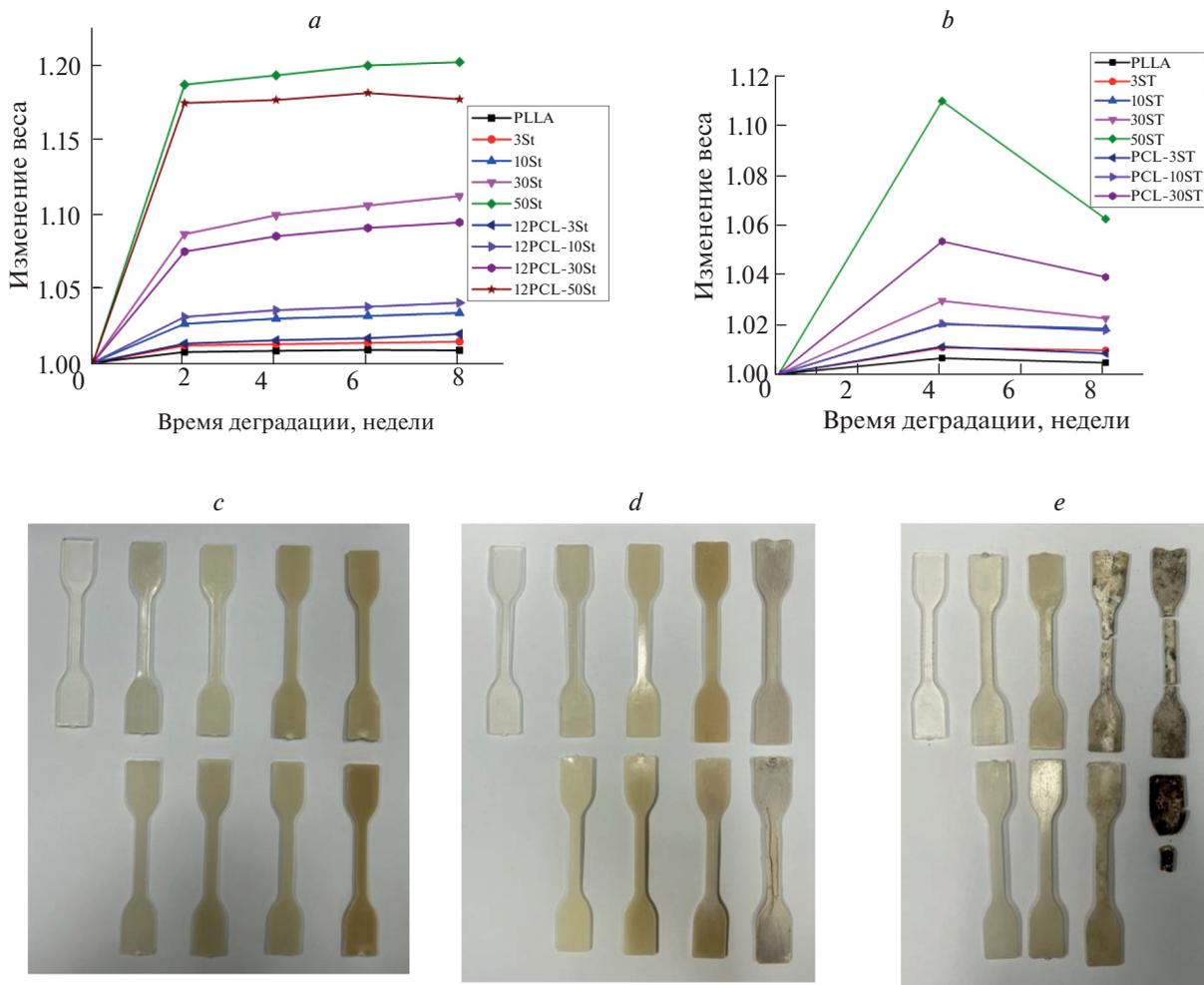


Рис. 2. Изменение веса лопаток при деградации: *a* – в воде, *b* – почве. Фото: *c* – исходных образцов, через 4 недели деградации *d* – в воде, *e* – в почве. На photographs *c* – *e* слева направо верхний ряд: PLLA, 3St, 10St, 30St, 50St, нижний ряд: 12PCL-3St, 12PCL-10St, 12PCL-30St, 12PCL-50St.

Fig. 2. Weight change of the blades during degradation: *a* – in water, *b* – in soil. Photos: *c* – of the original samples, after 4 weeks of degradation *d* – in water, *e* – in soil. In photographs *c* – *e* from left to right, top row: PLLA, 3St, 10St, 30St, 50St, bottom row: 12PCL-3St, 12PCL-10St, 12PCL-30St, 12PCL-50St.

и 43 кДа при наличии и отсутствии поликапролактона, соответственно (рис. 3с).

Добавление 3% крахмала к PLLA практически не влияет на скорость снижения молекулярной массы в воде (рис. 3а). Ожидалось, что увеличение концентрации гидрофильного наполнителя в композите приведет к ускорению скорости разложения полилактида. Однако, данный эффект наблюдается только в композициях с молекулярной массой PLLA более ~65 кДа в начале испытаний по деградации. При значении этого показателя <65 кДа снижение средневесовой молекулярной массы происходит очень плавно. Данный эффект можно объяснить образованием и вымыванием низкомолекулярной фракции из образцов. На рис. 3д показан характерный вид молекулярно-

массового распределения таких образцов. Наблюдается увеличение низкомолекулярного плеча при слабом изменении высокомолекулярного.

При деградации в почве средней полосы России молекулярная масса ненаполненного PLLA и содержащего 3% крахмала (как при наличии пластификатора, так и при его отсутствии) за 2 мес. практически не изменяется (рис. 3е), что вероятнее всего связано с меньшей диффузией воды в образец, по сравнению с образцом, находившимся в воде (рис. 2а и 2б). У образцов с большей концентрацией крахмала изменения молекулярной массы при деградации в воде и почве похожи. При этом следует отметить большую механическую деструкцию образцов при деградации в земле, поэтому не исключено, что измеренные моле-

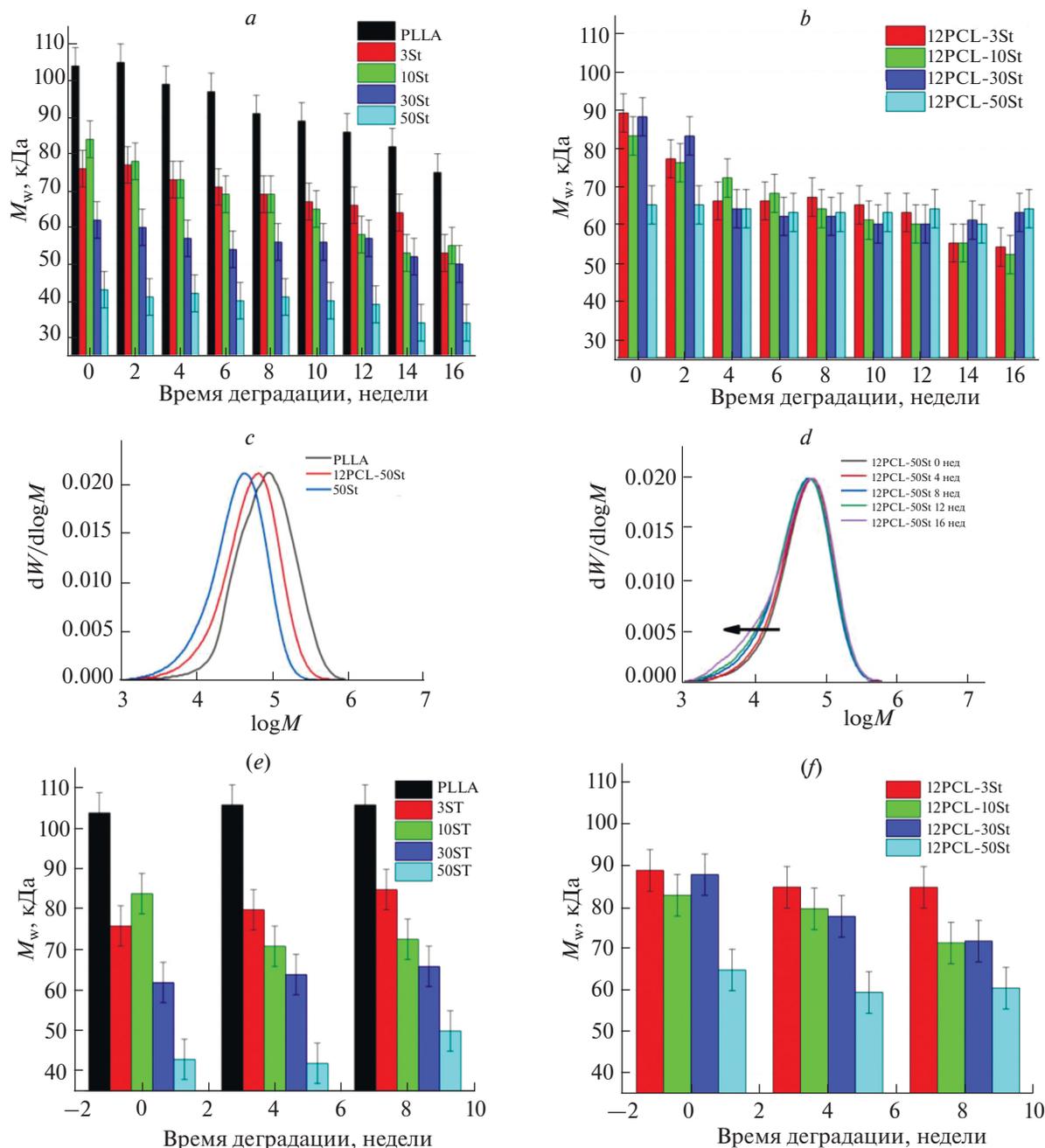


Рис. 3. Изменение молекулярной массы полилактида при деградации: *a, b* – в воде, *e, f* – в почве; изменение молекулярно-массового распределения полилактида: *c* – при создании композитов с 50% крахмала, *d* – при деградации в воде композитов с 12% поликапролактона и 50% крахмала.

Fig. 3. Molecular weight change of poly(lactide) during degradation: *a, b* – in water, *e, f* – in soil; change in the molecular weight distribution of poly(lactide): *c* – when creating composites with 50% starch, *d* – during degradation in water of composites with 12% polycaprolactone and 50% starch.

кулярные массы образцов при деградации могут быть несколько завышенными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы были получены композиции полилактида и крахмала, с концентрациями наполни-

теля до 50%. Добавление крахмала приводит к увеличению модуля Юнга композиций с 2.5 до 2.9 ГПа, но при этом снижается их деформация до разрыва. Использование в качестве пластификатора поликапролактона позволяет решить сразу 2 задачи. Во-первых, снижается хрупкость данных композиций при концентрациях крахмала до 30 вес. %, а,

во-вторых, уменьшается механодеградация PLLA при создании композиций. Ускорение деградации полилактида при создании композиций с крахмалом происходит только при концентрациях наполнителя более 10 вес. %. Таким образом, можно сделать вывод, что смеси полилактид/поликапролактон/крахмал являются перспективными для создания биоразлагаемой упаковки при концентрациях крахмала в составе композиций 10–30%.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы статьи выражают благодарность сотруднику ВНИИ крахмалопродуктов – филиал ФГБНУ “ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова” РАН Авдонию П.В. за предоставление крахмала.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках Госзадания (тема № FFSM-2022-0001) с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Центр исследования полимеров” ИСПМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saranya Ramesh Kumar, P. Shaiju, Kevin E. O'Connor, Ramesh Babu P. Bio-based and biodegradable polymers – State-of-the-art, challenges and emerging trends. *Cur. Opin. Green Sustain. Chem.*, 2020, 21, 75–81. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.12.005>
2. Rogovina S.Z., Aleksanyan K.V., Vladimirov L.V., Berlin A.A. Biodegradable Polymer Materials Based on Polylactide. *Russ. J. Phys. Chem. B*, 2019, 13(5), 812–818. <https://doi.org/10.1134/S1990793119050099>
3. Avérous L. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.*, 2004, 44(3), 231–274. <https://doi.org/10.1081/MC-200029326>
4. Martin O., Avérous L. Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer (Guildf)*, 2001, 42(14), 6209–6219. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00086-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00086-6)
5. Koh J.J., Zhang X., He C. Fully biodegradable Poly(lactic acid)/Starch blends: A review of toughening strategies. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2018, 109, 99–113. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.12.048>
6. Narancic T., Narancic T., Verstichel S., Chaganti S.R., Morales-Gamez L., Kenny S.T., De Wilde B., Padamati R.B., O'Connor K.E. Biodegradable Plastic Blends Create New Possibilities for End-of-Life Management of Plastics but They Are Not a Panacea for Plastic Pollution. *Environ. Sci. Technol.*, 2018, 52(18), 10441–10452. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02963>
7. Rogovina S., Aleksanyan K., Vladimirov L., Prut E., Ivanushkina N., Berlin A. Development of Novel Biodegradable Polysaccharide-Based Composites and Investigation of Their Structure and Properties. *J. Polym. Environ.*, 2018, 26(4), 1727–1736. <https://doi.org/10.1007/s10924-017-1069-3>

Biodegradable Composite Materials Based on Natural Polymers

V. A. Demina^{a, #}, A. A. Stupnikov^a, P. M. Gotovtsev^b, S. V. Krashennikov^a, and S. N. Chvalun^a

^aEnikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials RAS, Moscow, 117393 Russia

^bMoscow Institute of Physics and Technology (State University), Moscow region, Dolgoprudny, 141701 Russia

[#]e-mail: demina.varvara@yandex.ru

Abstract—Polylactide/starch/polycaprolactone compositions have been created that are promising for the production of biodegradable packaging materials. The influence of the proposed mixtures composition on their mechanical properties and ability to decompose both under *in vitro* conditions in an accelerated mode in water and in the soil of central Russia was studied. It has been shown that a small addition of polycaprolactone improves the polylactide processing and also reduces the fragility of these compositions at starch concentrations of up to 30 wt %.

Keywords: polylactide, starch, biodegradation