

СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРОВ ПОЛИ-(3-ГИДРОКСИБУТИРАТА) И ПОЛИЛАКТИДА, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

© 2020 г. Л. А. Жорина^а, С. З. Роговина^{а,*}, Э. В. Прут^а, О. П. Кузнецова^а,
А. В. Грачев^а, Н. Е. Иванушкина^б, А. Л. Иорданский^а, А. А. Берлин^а

^а Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

^б Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрыбина Российской академии наук
142290 Пущино, Московская обл., пр. Науки, 5, Россия

*e-mail: s.rogovina@mail.ru

Поступила в редакцию 29.08.2019 г.

После доработки 27.01.2020 г.

Принята к публикации 10.02.2020 г.

Методом сдвиговых деформаций при твердофазном смешении термопластичных полиэфиров поли-(3-гидроксibuтирата) и полилактида в присутствии пластификатора полиэтиленгликоля получены композиции различного состава. Измерены теплофизические параметры при первичном и вторичном нагревании. Установлено, что исходные полиэфиры являются несмешивающимися полимерами. Рассчитаны степень кристалличности и энтальпия плавления полимеров в индивидуальном состоянии и в смесях. Показано, что при вторичном нагревании происходит изменение температурных переходов и степени кристалличности данных полимеров. Исследованы механические и реологические свойства композиций. Изучение стойкости к воздействию плесневых грибов продемонстрировало, что в отличие от полилактида поли-(3-гидроксibuтират) является полностью биodeградируемым полимером, в то время как биоразлагаемость композиций определяется их составом.

DOI: 10.31857/S2308112020040136

ВВЕДЕНИЕ

Создание биоразлагаемых полимерных материалов, распадающихся под действием окружающей среды на безвредные для природы вещества, весьма актуально в настоящее время [1]. Такие материалы могут быть получены не только из полимеров природного происхождения или полимеров, синтезируемых из растительного сырья, но также в результате разработки на их основе различных композиций, тем самым позволяя путем подбора компонентов и варьирования состава влиять на их свойства и биоразлагаемость.

Полиэфиры, синтезируемые из растительного сырья химическим — полилактид (ПЛА) или микробиологическим — полигидроксиканоаты (полигидроксивалериат, поли-(3-гидроксibuтират) — ПГБ) методом, представляют собой альтернативу полимерам, синтезируемым из нефтяного сырья. В связи с ростом цены барреля нефти и постепенным истощением нефтяных источников, а также благодаря возможности переработки ПЛА и ПГБ на традиционном полимерном оборудовании, они становятся конкурентоспособными по отно-

шению к крупнотоннажным синтетическим полимерам. Однако эти полиэфиры имеют ряд серьезных недостатков по сравнению с синтетическими полимерами, основными из которых остаются пока еще высокая стоимость, хрупкость, низкие барьерные характеристики, а также термическая неустойчивость при переработке, что сдерживает их широкое практическое применение.

Полилактид — линейный алифатический термопластичный полиэфир, получаемый при полимеризации молочной кислоты, которая образуется при ферментативном брожении возобновляемых продуктов природного происхождения, таких как кукуруза, сахарная свекла, картофель и другие. ПЛА обладает неплохими механическими свойствами [2] и используется для изготовления волокон, пленок, некоторых видов посуды для одnorазового использования, включая емкости для холодных напитков, термоформованные лотки и контейнеры с крышками, блистерные упаковки, а также находит применение в хирургии и медицине [3]. Несмотря на то что ПЛА является

продуктом, производимым из природного сырья, он подвержен биоразложению лишь в достаточно жестких условиях, а именно при компостировании в почве или под действием морской воды.

Смешение полимеров представляет собой эффективный и экономически выгодный способ создания новых материалов с усовершенствованными свойствами. Поэтому для улучшения эластичности, гибкости и прочности ПЛА были получены и исследованы его смеси с такими синтетическими биоразлагаемыми полимерами, как поликапролактон, поливинилбутираль, поливинилфенол, полибутиленсукцинат и полиметилметакрилат [4–9], а также с природными биоразлагаемыми полисахаридами — целлюлозой и крахмалом [10, 11].

Вместе с тем ПГБ, стоимость которого превышает стоимость ПЛА, является полностью биоразлагаемым термопластичным хрупким кристаллическим (степень кристалличности достигает 70%) полимером с высокой температурой плавления. Медленная скорость кристаллизации препятствует его крупномасштабному применению. Однако, именно благодаря биосовместимости и отсутствию токсичности, ПГБ активно используется в биомедицине и фармацевтике, а добавление к нему ПЛА придает этим композициям еще большую биоразлагаемость. Присутствие ПЛА позволяет также снизить стоимость изделий на их основе по сравнению с материалами, получаемыми только из ПГБ. Отличительной особенностью таких композиций является и то, что входящие в них компоненты представляют собой полимеры, вырабатываемые полностью из растительного сырья, а сами композиции проявляют способность к биоразложению [12, 13].

Таким образом, композиции на основе термопластичных полиэфиров ПЛА и ПГБ — альтернатива композициям синтетических полимеров, получаемых из нефти, что обуславливает перспективность их производства.

В основном смешение ПЛА с ПГБ проводят в растворе (хлороформе) [14], что требует использования большого количества растворителя, тем самым делая процесс долгим, дорогим и экономически невыгодным. В то же время, твердофазное смешение этих полиэфиров под действием сдвиговых деформаций является экологически чистым методом формирования на их основе композиционных материалов с требуемыми свойствами, достигаемыми путем варьирования состава смесей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили полилактид марки 4043-D (“Nature Works”, США) с $T_{пл} = 155^{\circ}\text{C}$, прозрачность 2.1%; поли-(3-гидроксibuтират)

(“Biomer”, Германия) с $M = 3 \times 10^5$, ПЭГ с $M = (0.4, 0.6 \text{ и } 1.0) \times 10^3$ (“Sigma^R”, Германия).

Смешение проводили в смесителе “Brabender” (Германия) при 180°C в течение 10 мин.

Для дальнейших исследований на прессе “Carver” (США) прессовали пленки толщиной 0.3 мм при 180°C и давлении 10 МПа в течение 10 мин с последующим охлаждением со скоростью ~ 15 град/мин.

Теплофизические характеристики и термическую стабильность исходных полимеров и их смесей изучали методами ДСК и ТГА на калориметре “Netzch”, модель DSC-204 F1 (Германия) при скорости нагревания 10 град/мин в диапазоне температуры 30– 200°C . Навески образцов составляли ~ 10 мг. Точность измерения температуры 0.1°C . Эксперимент включал в себя первичное нагревание, охлаждение и вторичное нагревание с одной и той же скоростью.

Оценку биодеструкции композиций осуществляли двумя методами: проведением микробиологических испытаний композиций различного состава на стойкость к воздействию плесневых грибов и закапыванием в почву с рН около 7 с последующим измерением потери массы образцов через определенные промежутки времени.

Лабораторные испытания образцов на стойкость к воздействию плесневых грибов проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 9.049-91 в условиях, обеспечивающих рост грибов только за счет питательных веществ, содержащихся в исследованных материалах.

Сущность метода заключается в выдерживании образцов (пластины 40×60 мм), зараженных водной суспензией спор плесневых грибов в оптимальных для их роста условиях (температура $29 \pm 2^{\circ}\text{C}$, относительная влажность воздуха более 90%). Для осуществления испытаний использовали тест-организмы из фонда Всероссийской коллекции микроорганизмов: *Aspergillus brasiliensis* Varga et al. 2007 BKM F-1119; *Aspergillus terreus* Thom 1918 BKM F-1025; *Aspergillus sojae* Sakaguchi et K. Yamada ex Murakami 1971 BKM F-2096; *Chaetomium globosum* Kunze 1817 BKM F-109; *Paecilomyces variotii* Bainier 1907 BKM F-378; *Penicillium chrysogenum* Thom 1910 BKM F-245; *Penicillium aurantiogriseum* Dierckx 1901 BKM F-265; *Penicillium pinophilum* Thom 1910 BKM F-1115; *Trichoderma virens* J. Sheldon 1904 BKM F-1117.

Концентрация спор каждого штамма в используемой смешанной суспензии равнялась 1–2 млн/см³. Испытания вели в течение 84 суток с промежуточным осмотром через 10, 15, 21, 28 и 50 суток. Оценку грибостойкости (показателя степени развития грибов) образцов проводили по изменению их окраски, формы и текстуры согласно шестибальной шкале.

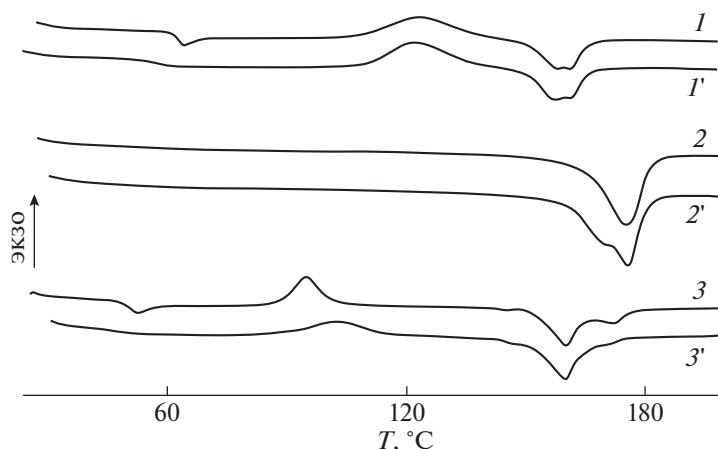


Рис. 1. ДСК-кривые ПЛА (1, 1'), ПГБ (2, 2') и их смеси ПЛА : ПГБ (3, 3') в соотношении 80 : 20 мас. %, содержащей 5 мас. % ПЭГ₄₀₀ при первичном (1–3) и вторичном (1'–3') нагревании.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В смесителе Брабендер под действием сдвиговых деформаций при 180°C были получены смеси ПЛА с ПГБ. Поскольку эти полиэфиры являются жесткими и хрупкими полимерами, то их смешение осуществляли в присутствии пластификатора ПЭГ различной молекулярной массы – $M = (0.4, 0.6 \text{ и } 1.0) \times 10^3$, увеличивающего пластичность полимеров [15, 16]. Для последующих измерений были отпрессованы пленки ПГБ, ПЛА и их смесей.

На рис. 1 представлены ДСК-кривые ПЛА, ПГБ и их смеси при первичном и вторичном нагревании. Видно, что на ДСК-кривой ПЛА при первичном нагревании присутствуют четыре пика: пик стеклования, $T_c = 65^\circ\text{C}$; пик холодной кристаллизации, $T_{х.к} = 124^\circ\text{C}$; пики дублета плавления с температурами плавления $T_{пл1} = 159.4^\circ\text{C}$ и $T_{пл2} = 161.8^\circ\text{C}$. При вторичном нагревании вследствие изменения размеров кристаллитов ПЛА температура переходов снижается на несколько градусов и соответствует следующим значениям: $T_c = 63^\circ\text{C}$, $T_{х.к} = 123.3^\circ\text{C}$, $T_{пл1} = 158.4^\circ\text{C}$ и $T_{пл2} = 161.7^\circ\text{C}$.

На ДСК-кривой ПГБ присутствуют пики плавления при ~ 175 и 170°C при первичном и вторичном нагревании соответственно. Отсутствие пика стеклования связано с тем, что он находится ниже температуры измерений.

При анализе ДСК-кривых смеси ПЛА–ПГБ, содержащей 5% ПЭГ₄₀₀, было обнаружено, что в этом случае при первичном нагревании наблюдаются пять пиков, соответствующих $T_c \text{ ПЛА} = 52^\circ\text{C}$, $T_{х.к} \text{ ПЛА} = 94^\circ\text{C}$, $T_{пл1} \text{ ПЛА} = 144.4^\circ\text{C}$, $T_{пл2} \text{ ПЛА} = 159.3^\circ\text{C}$ и $T_{пл} \text{ ПГБ} = 171^\circ\text{C}$ (кривая 3). Снижение температуры переходов в ПЛА в смеси по сравнению с аналогичными переходами исходного ПЛА обуслов-

лено присутствием как ПГБ, так и ПЭГ, влияющих на процесс кристаллизации. При вторичном нагревании (кривая 3') пик температуры стеклования ПЛА отсутствует, а величины других пиков незначительно возрастают ($T_{х.к} \text{ ПЛА} = 102^\circ\text{C}$, $T_{пл1} \text{ ПЛА} = 146.4^\circ\text{C}$ и $T_{пл2} \text{ ПЛА} = 159.3^\circ\text{C}$). В то же время, $T_{пл} \text{ ПГБ} = 170.2^\circ\text{C}$ практически не меняется.

В табл. 1 представлены рассчитанные теплофизические характеристики ПЛА, ПГБ и их смесей с ПЭГ различной молекулярной массы.

Величины энтальпии плавления $\Delta H_{\text{эксп}}^0$ ПЛА при первичном и вторичном нагревании составляют 25.6 и 27.7 Дж/г соответственно. Учитывая, что величина энтальпии плавления ПЛА при 100% кристалличности ΔH_m^0 равна 93.7 Дж/г [17], то по известному уравнению [18] были рассчитаны степени кристалличности $\chi_{\text{кр}}$ ПЛА при первичном и вторичном нагревании:

$$\chi_{\text{кр}} = \frac{\Delta H_{\text{эксп}}}{\Delta H_m^0} \quad (1)$$

Из табл. 1 видно, что при первичном и вторичном нагревании степень кристалличности ПЛА изменяется незначительно. Известно, что величина энтальпии плавления ПГБ при 100% кристалличности ΔH_m^0 равна 146 Дж/г [19, 20], при этом измеренная энтальпия при первичном и вторичном нагревании составляет 71.0 и 75.5 Дж/г соответственно. Рассчитанные таким образом, согласно уравнению (1), степени кристалличности ПГБ при первичном и вторичном нагревании составляют 49 и 52%. При вторичном нагревании степень кристалличности как ПГБ, так и ПЛА несколько повышается, что, по-видимому, связано с изменением условий кристаллизации (табл. 1).

Так как ПГБ и ПЛА представляют собой частично кристаллические полимеры, то их степень

Таблица 1. Теплофизические характеристики ПЛА, ПГБ в их композициях различного состава при первичном (числитель) и вторичном (знаменатель) нагревании

Состав композиции, мас. %	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл}, \text{Дж/г}$	$T_{хк}, ^\circ\text{C}$	$\chi_{кр}, \%$
Полилактид					
ПЛА (100%)	65.0 / 63.0	дублет 159.4; 162.0 / дублет 158.4; 161.7	25.6 / 27.7	124.0 / 123.3	27.3 / 29.6
(80 : 20) + 5% ПЭГ ₄₀₀	52.0 / –	дублет 144.4; 159.3 / дублет 146.4; 159.3	31.3 / 36.6	94.0 / 102.0	42.0 / 49.0
(80 : 20) + 10% ПЭГ ₄₀₀	– / –	157.6 / 156.8	41.3 / 42.7	83.0 / дублет 81.5; 127.0	55.0 / 57.0
(80 : 20) + 5% ПЭГ ₆₀₀	54.2 / –	дублет 145.6; 159.3 / дублет 148.0; 159.4	22.8 / 32.4	96.0 / 106.0	30.0 / 43.0
(90 : 10) + 5% ПЭГ ₁₀₀₀	53.5 / –	159.0 / –	29.6 / –	107.0 / –	34.0 / –
Поли-(3-гидроксibuтират)*					
ПГБ (100%)	– / –	175.0 / 170.0	71.0 / 75.5	– / –	49.0 / 52.0
(80 : 20) + 5% ПЭГ ₄₀₀	– / –	171.0 / 170.0	– / –	– / –	– / –
(80 : 20) + 10% ПЭГ ₄₀₀	– / –	167.3 / –	– / –	– / –	– / –
(80 : 20) + 5% ПЭГ ₆₀₀	– / –	187.3 / –	– / –	– / –	– / –
(90 : 10) + 5% ПЭГ ₁₀₀₀	– / –	– / –	– / –	– / –	– / –

*Оценка степени кристалличности ПГБ связана с большими погрешностями в расчетах в связи с его небольшим содержанием в смесях по сравнению с ПЛА.

кристалличности в смесях зависит от условий смешения. В работе [21] показано, что при добавлении ПГБ к ПЛА наблюдается рост кристалличности последнего.

Степень кристалличности ПЛА в смесях была вычислена по формуле:

$$\chi = \frac{\Delta H_{\text{эксп}}}{\Delta H_m^0 W_{\text{ПЛА}}}, \quad (2)$$

где $W_{\text{ПЛА}}$ — массовая доля ПЛА в смеси.

Как и следовало ожидать, степень кристалличности ПЛА возрастает при добавлении ПГБ.

При увеличении содержания ПЭГ₄₀₀ до 10 мас. % число температурных переходов снижается до трех: $T_{хк \text{ ПЛА}} = 83.2^\circ\text{C}$, $T_{пл \text{ ПЛА}} = 157.6^\circ\text{C}$ и $T_{пл \text{ ПГБ}} = 167.3^\circ\text{C}$, т.е. пики температуры стеклования и один из пиков плавления ПЛА отсутствуют. Таким образом, содержание ПЭГ в смеси влияет не только на значения температурных переходов, но и на их число.

При вторичном нагревании смеси также наблюдаются три перехода, но при других значениях температуры: $T_{хк \text{ ПЛА}} = 81.5^\circ\text{C}$, $T_{хк \text{ ПЛА}} = 127.2^\circ\text{C}$ и $T_{пл \text{ ПЛА}} = 156.8^\circ\text{C}$, т.е. в этом случае отсутствует пик плавления ПГБ.

Степени кристалличности ПЛА в этом случае при первичном и вторичном нагреваниях оказались приблизительно одинаковыми.

Таким образом, введение ПЭГ₄₀₀ приводит к изменению термодинамических свойств смеси и возрастанию кристалличности ПЛА, причем кристалличность растет с увеличением содержания пластификатора.

Аналогичными были результаты для смесей, содержащих ПЭГ₆₀₀ и ПЭГ₁₀₀₀ (рис. 2; табл. 1), однако наиболее заметные изменения прослеживались у композиций, содержащих наиболее низкомолекулярный ПЭГ₄₀₀.

На рис. 3 приведены кривые, полученные при термогравиметрическом анализе ПЛА, ПГБ и их смеси. Начальную температуру разложения определяли по пересечению касательных на кривых потери массы. Рассчитанные таким образом значения температуры составляют ~280 и 346°C для ПГБ и ПЛА соответственно, а на кривой разложения смеси существуют два перегиба, практически совпадающие с температурами разложения ПГБ и ПЛА, что является еще одним подтверждением несовместимости этих полимеров.

Механические характеристики композиций ПЛА–ПГБ, содержащих ПЭГ различной молекулярной массы, приведены в табл. 2. Из таблицы видно, что механические характеристики ПЛА и ПГБ характерны для стеклообразных полимеров с низкой деформацией при разрыве, причем ПГБ является более жестким полимером с модулем упругости $E = 2900 \text{ МПа}$ и разрывным удлинением

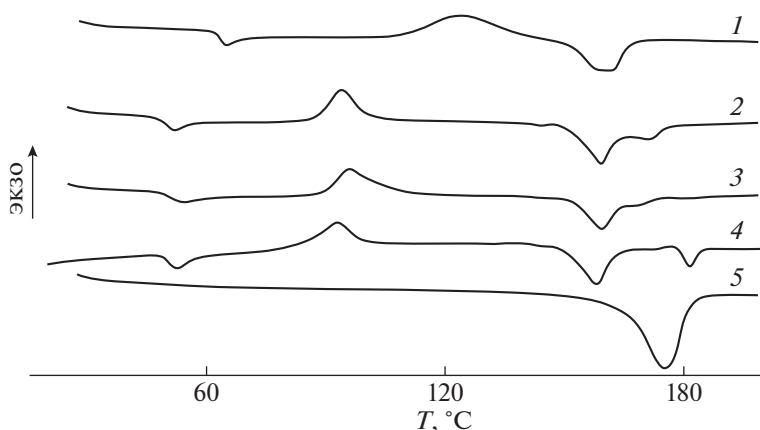


Рис. 2. ДСК-кривые ПЛА (1), ПГБ (5) и их смесей ПЛА : ПГБ в соотношении 80 : 20 мас. %, содержащих 5 мас. % ПЭГ с $M = 0.4 \times 10^3$ (2), 0.6×10^3 (3) и 1.0×10^3 (4).

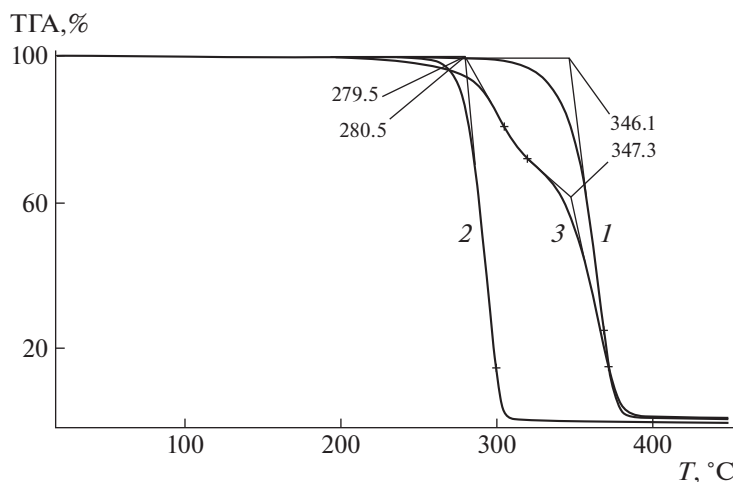


Рис. 3. ТГА-кривые ПЛА (1), ПГБ (2) и их смеси ПЛА : ПГБ в соотношении 80 : 20 мас. %, содержащей 5 мас. % ПЭГ₄₀₀ (3).

ем $\epsilon_p = 1\%$. Аналогичные результаты представлены в работе [22], где показано, что предел прочности при растяжении σ_p и удлинение при разрыве ϵ_p смесей ПЛА–ПГБ уменьшаются с увеличением содержания ПГБ. При более высоком содержании ПГБ в смесях напряжение при растяжении и удлинение при разрыве характеризуются более низкими значениями, чем у исходного ПЛА.

Увеличение содержания ПГБ и пластификатора ПЭГ различной молекулярной массы приводит к уменьшению модуля упругости и возрастанию предела прочности и удлинения при разрыве композиций, особенно при введении ПЭГ₄₀₀. Удлинение при разрыве для всех смесей остается весьма низким за исключением композиций, содержащих 10% пластификатора ПЭГ₄₀₀ (табл. 2). В этом случае, по всей видимости, происходит

пластическое разрушение, и удлинение при разрыве достигает 13%.

В табл. 3 приведены величины показателей текучести расплавов композиций ПЛА–ПГБ–ПЭГ при 170°C. Видно, что для ПЛА этот показатель составляет 3.8 г/10 мин, в то время как ПГБ при тех же условиях не обладает текучестью. Так, значения показателей текучести расплавов смесей ПЛА–ПГБ (80 : 20 мас. %) изменяются при введении ПЭГ различной молекулярной массы. При добавлении ПЭГ₁₀₀₀ под нагрузкой 1.20 и 2.16 кг значения ПТР падают с уменьшением содержания ПЛА. В то же время, для композиций ПЛА–ПГБ (80 : 20 мас. %), содержащих 5% ПЭГ различной молекулярной массы, величина ПТР возрастает с уменьшением молекулярной массы ПЭГ, а с увеличением содержания ПЭГ₄₀₀ композиция начинает течь без нагрузки.

Таблица 2. Механические характеристики ПЛА, ПГБ и их композиций с ПЭГ

Состав композиции ПЛА–ПГБ, мас. %	E , МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %
ПЛА (100%)	2700	45.4	4
ПГБ (100%)	2900	19.5	1
(90 : 10) + 5% ПЭГ ₁₀₀₀	2500	37.8	2
(85 : 15) + 5% ПЭГ ₁₀₀₀	2500	35.7	3
(80 : 20) + 5% ПЭГ ₁₀₀₀	2500	31.6	2
(75 : 25) + 5% ПЭГ ₁₀₀₀	2500	29.7	1
(70 : 30) + 5% ПЭГ ₁₀₀₀	2450	28.5	1
(80 : 20) + 5% ПЭГ ₆₀₀	2700	21.0	1
(80 : 20) + 5% ПЭГ ₄₀₀	2250	25.3	2
(80 : 20) + 7% ПЭГ ₄₀₀	1850	28.2	2
(80 : 20) + 10% ПЭГ ₄₀₀	800	11.6	13

Таблица 3. Показатели текучести расплавов (ПТР) образцов смесей ПЛА–ПГБ–ПЭГ при 170°C

Состав композиций, мас. %	Нагрузка, кг	ПТР, г/10 мин
ПЛА (100%)	2.16	3.8
ПГБ (100%)	2.16	Не течет
(90 : 10) + 5% ПЭГ ₁₀₀₀	1.2	10.5
(85 : 15) + 5% ПЭГ ₁₀₀₀	1.2	8.7
(80 : 20) + 5% ПЭГ ₁₀₀₀	1.2	5.0
(75 : 25) + 5% ПЭГ ₁₀₀₀	2.16	13.2
(70 : 30) + 5% ПЭГ ₁₀₀₀	2.16	2.1
(80 : 20) + 5% ПЭГ ₆₀₀	2.16	14.5
(80 : 20) + 5% ПЭГ ₄₀₀	2.16	17.5
(80 : 20) + 7% ПЭГ ₄₀₀	Без нагрузки	6.0
(80 : 20) + 10% ПЭГ ₄₀₀	Без нагрузки	7.2

Испытания на грибостойкость проводили для ПЛА, ПГБ и их композиций ПЛА–ПГБ (соотношение 70 : 30 и 85 : 15 мас. %), содержащих 5% ПЭГ₁₀₀₀. Данные по оценке грибостойкости образцов в зависимости от времени испытаний представлены в табл. 4.

Как видно из приведенных в таблице данных, ПЛА за время испытаний практически не подвергается деструкции под действием грибов. Только на 84 сутки испытаний на одном из трех образцов было обнаружено незначительное развитие грибного мицелия (1 балл). ПГБ в ходе испытаний показал максимальную интенсивность развития плесневых грибов, соответствующую 5 баллам, подтвердив свой статус биоразлагаемого материала (табл. 4). Уже через 10 суток под микроскопом хорошо различим грибной мицелий, покрывающий всю поверхность материала, а через 21 сутки начинается образование спор, внешний вид которых типичен для грибов *Aspergillus brasiliensis*, а на 28–50 сутки испытаний появляется также грибок вида *Trichoderma virens*. Максимальное распространение на 84 сутки получил грибок вида *Raecilomyces variotii*.

Для композиции ПЛА–ПГБ (70 : 30 мас. % + 5% ПЭГ₁₀₀₀) незначительно развитый мицелий был выявлен на 10 сутки испытаний. Характер роста грибов позволяет предположить неравномерное распределение компонентов композиции в образцах. Грибы, формирующие спороношение, также как и для исходного ПГБ, представлены видами *Aspergillus brasiliensis*, *Trichoderma virens* и *Raecilomyces variotii*.

Снижение концентрации ПГБ до 15% приводит к снижению интенсивности развития грибов с 4 до 2 баллов (табл. 4). Несмотря на то, что отдельные грибные гифы были обнаружены уже на 10 сутки испытаний, интенсивность развития грибов невелика, и только на 84 сутки мицелий стал покрывать ~50% поверхности образцов.

Таблица 4. Оценка грибостойкости образцов в зависимости от времени испытаний

Время испытаний, сутки	Интенсивность развития грибов, баллы			
	ПЛА	ПГБ	ПЛА : ПГБ	
			(70 : 30 мас. %) + 5% ПЭГ ₁₀₀₀	(85 : 15 мас. %) + 5% ПЭГ ₁₀₀₀
10	0	2	1	1
15	0	2	1	1
21	0	2	2	1
28	0	5	2	1
50	0	5	3	1–2
84	0–1	5	3–4	2

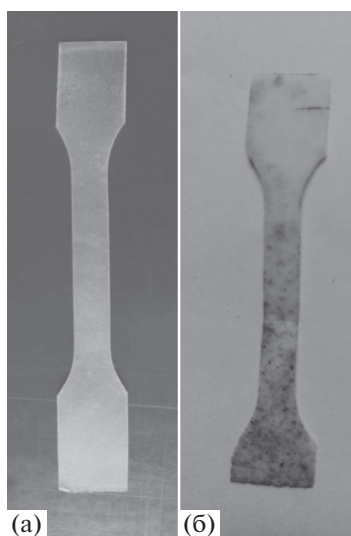


Рис. 4. Фотографии пленок исходного ПГБ до (а) и после (б) экспонирования в почве в течение 3 месяцев.

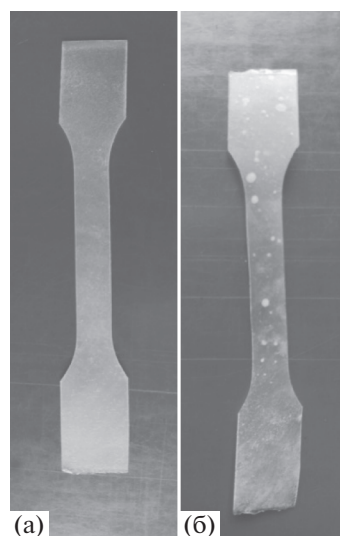


Рис. 5. Фотографии пленок композиции ПЛА : ПГБ в соотношении (80 : 20 мас. %) + 10% ПЭГ₄₀₀ до (а) и после (б) экспонирования в почве в течение 3 месяцев.

За весь срок испытаний ни у одного из образцов не было отмечено изменение формы и текстуры, а потеря массы, составляющая 2.4%, наблюдалась только у ПГБ.

Для определения способности изучаемых композиций к биоразложению при экспонировании в почве образцы закапывали в грунт с рН 7.0–7.5 и выдерживали в течение нескольких месяцев.

На рис. 4 приведены фотографии исходного ПГБ до и после экспонирования в течение 3 месяцев. Фотографии смеси ПЛА–ПГБ до и после экспонирования в течение 3 месяцев представлены на рис. 5. Как видно, после экспонирования образцов в течение 3 месяцев на пленках ПГБ и пленках композиций ПЛА : ПГБ = (80 : 20 мас. %) + 10% ПЭГ₄₀₀ появляются пятна, свидетельствующие о протекании деструкции пленок. Необходимо отметить, что на пленках ПЛА никаких изменений отмечено не было.

На рис. 6 приведена кривая потери массы композиционной пленки ПЛА : ПГБ = (80 : 20 мас. %) + 10% ПЭГ₄₀₀ при нахождении в почве в течение 6 месяцев, из которой видно, что потеря массы после экспонирования составила 6.3%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение методом ДСК термофизических свойств композиций при первичном и вторичном нагревании показало, что ПЛА и ПГБ являются несмешивающимися полимерами. Проведен расчет степени кристалличности и энтальпии плавления индивидуальных ПЛА и ПГБ, а также в смесях. Показано, что вторичное нагревание приводит к изменению температурных переходов

и степени кристалличности исследуемых полимеров. На основании данных ТГА определены начальные значения температуры разложения полиэфиров.

При изучении механических свойств установлено, что при добавлении к ПЛА ПГБ и пластификатора ПЭГ различной молекулярной массы происходит уменьшение модуля упругости и возрастание предела прочности и удлинения при разрыве.

При изучении грибостойкости ПЛА, ПГБ и их композиций показано, что ПГБ в отличие от ПЛА является полностью биоразлагаемым полимером. Биоразлагаемость композиций на их основе зави-

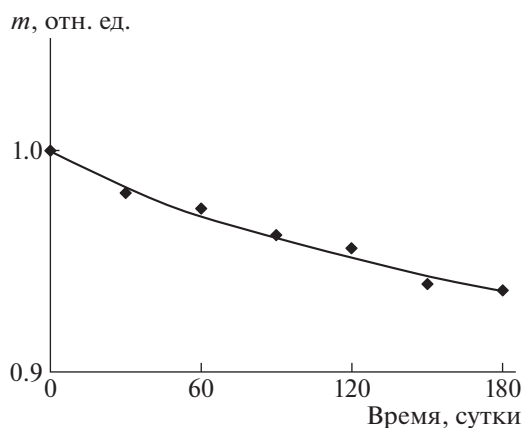


Рис. 6. Кривая потери массы m композиции ПЛА : ПГБ в соотношении (80 : 20 мас. %) + 10% ПЭГ₄₀₀ после выдерживания в почве.

сит от состава и возрастает с увеличением содержания ПГБ. Данные материалы могут быть использованы при изготовлении различных изделий, в частности блистеров для упаковки лекарств и одноразовой посуды (тарелок, ложек, вилок) и т.д.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 18-29-05017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mohanty A.K., Misra M., Hinrichsen G. // *Macromol. Mater. Eng.* 2000. V. 276–277. Iss. 1. P. 1.
2. Carrasco F., Cailloux J., Sánchez-Jiménez P.E., Maspoch M.L. // *Polym. Degrad. Stab.* 2014. V. 104. P. 40.
3. Auras R., Harte B., Selke S. // *Macromol. Biosci.* 2004. V. 4. P. 835.
4. Wang L., Gross R. // *Polym. Degrad. Stab.* 1998. V. 59. P. 161.
5. Ferri J.M., Fenollar O., Jorda-Vilaplana A., Garcá-a-Sanoguera D., Balart R. // *Polym. Int.* 2016. V. 65. P. 453.
6. Khurma J., Rohindra D., Devi R. // *J. Nat. Sci.* 2005. V. 23. P. 22.
7. Zhang L., Goh S., Lee S. // *Polymer.* 1998. V. 39. P. 4841.
8. Yokohara T., Yamaguchi M. // *Eur. Polym. J.* 2008. V. 44. P. 677.
9. Li S., Woo E.M. // *Polym. Int.* 2008. V. 57. P. 1242.
10. Rogovina S.Z., Aleksanyan K.V., Kosarev K.V., Ivanushkina N.E., Prut E.V., Berlin A.A. // *Polymer Science B.* 2016. V. 58. № 1. P. 38.
11. Rogovina S.Z., Aleksanyan K.V., Loginova A.A., Ivanushkina N.E., Vladimirov L.E., Prut E.V., Berlin A.A. // *Starch.* 2018. V. 70. DOI: . 201700268. <https://doi.org/10.1002/star>
12. Arrieta M.P., Fortunati E., Dominici F., Rayón E., López J., Kenny J.M. // *Polym. Degrad. Stab.* 2014. V. 107. P. 139.
13. González-Ausejo J., Sánchez-Safont E., Lagarón J.M., Balart R., Cabedo L., Gámez-Pérez J. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2017. V. 134. DOI: . 44806. <https://doi.org/10.1002/app>
14. Jordanskii A., Karpova S., Olkhov A., Borovikov P., Kildeeva N., Liu Y. // *Eur. Polym. J.* 2019. V. 117. P. 208.
15. Arrieta M.P., Samper M.D., López J., Jiménez A. // *J. Polym. Environ.* 2014. V. 22. P. 460.
16. Courgneau C., Domenek S., Guinault A., Avérous L., Ducruet V. // *J. Polym. Environ.* 2011. V. 19. P. 362.
17. Suksut B., Deeprasertkul C. // *J. Polym. Environ.* 2011. V. 19. P. 288.
18. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry / Ed. by S.Z.D Cheng. Amsterdam: Elsevier, 2002. V. 3.
19. Azizi Samir M.A.S., Alloin F., Sanchez A. // *Polymer.* 2004. V. 45. P. 4149.
20. Kiziltas A., Gardner D.J., Han Y., Yang H. // *Thermochim. Acta.* 2011. V. 519. P. 38.
21. Ni C., Luo R., Xu K., Chen G.-Q. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2009. V. 111. P. 1720.
22. Zhang M., Thomas N.L. // *Adv. Polym. Techn.* 2011. V. 30. P. 67.