

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ БИОХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ИМ. Н.М. ЭМАНУЭЛЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ПОДЗОРОВА МАРИЯ ВИКТОРОВНА

**БИО-, ФОТО- И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И
ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Тертышная Юлия Викторовна

Москва – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	9
1.1 Особенности структуры смесей полимеров. Межфазные явления	9
1.2 Полилактид: общие сведения, свойства, получение и применение	14
1.3 Смеси и композиции полимеров на основе полилактида.....	24
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	32
2.1 ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ПОЛУЧЕНИЕ	32
2.2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	34
2.2.1 Определение реологических характеристик.....	34
2.2.2 Оптическая микроскопия.....	34
2.2.3 Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)	34
2.2.4 Термогравиметрический анализ (ТГА)	35
2.2.5 Метод инфракрасной спектроскопии (ИК).....	35
2.2.6 Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)	36
2.2.7 Метод термического окисления	36
2.2.8 Метод водопоглощения.....	37
2.2.9 Исследование физико-механических характеристик.....	37
2.2.10 Почвенный тест в стационарных условиях (лабораторные испытания).....	38
2.2.11 Почвенный тест в природных условиях (натурные испытания)	38
2.2.12 Метод фотоокисления	39
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	40
3.1. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИЛАКТИД /	
ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ И ПОЛИЛАКТИД / ПОЛИЭТИЛЕН	
НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ / СОСТАРЕННЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН.....	40
3.1.1. Исследование структуры, теплофизических свойств и физико-	
механических характеристик полимерной матрицы.....	40
3.1.2. Изучение структурно-динамических свойств аморфной фазы полимерной	
матрицы.....	53

3.2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КИСЛОРОДА, ТЕМПЕРАТУРЫ И УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ДЕСТРУКЦИЮ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИЛАКТИД / ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ И ПОЛИЛАКТИД / ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ / СОСТАРЕННЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН	58
3.2.1 Кинетика термического окисления	58
3.2.2 Фотодеструкция	75
3.3. СПОСОБНОСТЬ К ДЕГРАДАЦИИ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИЛАКТИД / ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВОДЫ И МИКРООРГАНИЗМОВ ПОЧВЫ	92
3.3.1. Кинетика водопоглощения	92
3.3.2. Почвенный тест в стационарных условиях (лабораторные испытания)	95
3.3.3. Почвенный тест в природных условиях (натурные испытания)	102
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	110
ВЫВОДЫ	113
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ	115
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	116

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. За последние шестьдесят лет использование пластиковых материалов возросло до колоссальных объемов. Мировое производство пластмасс увеличивается с каждым годом. Значительное количество пластиковых отходов накапливается в окружающей среде и на свалках. В связи с обостряющейся проблемой по утилизации полимерных отходов, биоразлагаемые полимерные материалы рассматриваются, как один из потенциальных путей решения проблемы. Предпринимаются активные усилия для того, чтобы создать экологически чистые материалы, сырьем для которых служат отходы сельскохозяйственных культур.

Существуют различные способы минимизировать проблемы, связанные с полимерными отходами. С этой целью применяются новые модификаторы и аддитивы, совершенствуются технологии утилизации и используются вторично переработанные материалы. Одним из альтернативных направлений в технологии утилизации является создание биоразлагаемых полимерных материалов на основе природных и синтетических полимеров. Новые смесевые композиции должны характеризоваться не только оптимальными эксплуатационными свойствами, но и способностью к разложению в естественных условиях. Однако, полимерные смеси – это сложные гетерофазные системы, требующие всестороннего изучения. Поэтому исследование взаимодействия компонентов смеси, их свойств и способности к биодеструкции является актуальной задачей. Пристальное внимание на сегодняшний день обращено на материалы на основе биоразлагаемых полимеров: полилактида, полигидроксибутирата, поливалериата, которые разрушаются в природе до углекислого газа и воды.

Полилактид представляет собой алифатический полиэфир, состоящий из мономеров лактида. Полилактид считается одним из наиболее перспективных биоразлагаемых полимеров, поскольку он может быть получен из доступного сырья, и по ряду своих физико-химических характеристик близок полипропилену.

Как уже было сказано, применение вторичных полимеров позволит сократить потребление первичного сырья. В данной работе рассматривается вопрос возможности использования вторичного полиэтилена в качестве добавки в композиции на основе полилактида. В связи с небольшим количеством подобных исследований, изучение таких смесей позволит определить перспективу применения материалов на основе не только биоразлагаемого полимера, но и вторичного сырья.

Изучение процессов разрушения материалов на основе полилактида под действием различных агрессивных факторов представляется важной научной и практической задачей. Известно, что деградация полимера происходит через расщепление основных или боковых цепей полимеров. Инициаторами деградации могут выступать различные химические и/или биологические факторы, которые будут рассмотрены в представленной работе. Необходимо отметить, что в литературных данных информации по механизмам деградации предоставлено недостаточно.

Цель и задачи диссертационного исследования.

Цель данной диссертационной работы – установить закономерности изменения структуры и свойств полимерных смесевых композиций на основе полилактида и полиэтилена низкой плотности при воздействии различных агрессивных факторов окружающей среды: воды, кислорода, температуры, ультрафиолета и микроорганизмов почвы.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Создать композиционные материалы на основе полилактида и полиэтилена низкой плотности в широком диапазоне составов;
2. Определить влияние соотношения компонентов смеси на структуру, физико-механические и динамические свойства смесевых композиций;

3. Изучить динамику изменения структуры и свойств полимерных материалов в процессе воздействия различных деструкционных факторов в модельных и природных условиях;

4. Исследовать влияние термически состаренного полиэтилена низкой плотности на структуру и свойства исследуемых смесевых композиций;

5. Выявить основные закономерности деструкции полученных полимерных композиций и факторов, наиболее существенно влияющих на данный процесс.

Научная новизна.

Впервые детально исследовано взаимное влияние компонентов в смесях полилактид-полиэтилен низкой плотности в широком диапазоне составов на их структуру и свойства, в том числе с добавлением термически состаренного полиэтилена, как аналога вторично переработанного полимера. Изучены закономерности влияния термоокисления, ультрафиолетового излучения, микроорганизмов почвы на изменения в структуре и свойствах смесевых композиций на основе биоразлагаемого полимера – полилактида и полиолефина – полиэтилена. Произведена количественная оценка реакционной способности смесей на основе полилактида и полиэтилена низкой плотности при термическом окислении.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Установлены закономерности деструкции бинарных смесей полилактид-полиэтилен низкой плотности под влиянием различных факторов: кислорода, ультрафиолетового излучения и микроорганизмов почвы. Выявлены особенности действия каждого деструктивного фактора. Выявлено влияние третьего компонента – аналога вторичного полиэтилена – на структуру смесевых композиций на основе полилактида и полиэтилена низкой плотности в процессе воздействия вышеупомянутых агрессивных факторов. Предложены составы

полимерных смесевых материалов на основе полиолефина и биоразлагаемого полимера, характеризующиеся оптимальными эксплуатационными свойствами с содержанием полилактида 20, 30 мас. % и способностью к биодegradации с матрицей полилактида в количестве 70, 80 мас. %.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Разработан композиционный материал на основе полилактида и полиэтилена низкой плотности, совмещающий преимущества обоих компонентов. Определена область оптимальных составов композиций.

2. Установлены критические концентрации составов смесей, в частности близкие к инверсии фаз, с резким изменением структуры и свойств композиций.

3. Впервые показано, что введение третьего компонента – состаренного полиэтилена – в композиции на основе полилактида с полиэтиленом низкой плотности, существенно влияет на структуру и свойства композиций. Состаренный полиэтилен ускоряет начальную стадию окисления за счет образовавшихся свободных связей в процессе старения, а также изменяет кинетические параметры термоокисления.

4. На количественном уровне установлены различия в процессах деструкции, протекающих в условиях термодеструкции, УФ-облучения и воздействия почвы в лабораторных и натурных испытаниях. Наиболее агрессивным фактором по отношению к исследуемым композициям является УФ-излучение.

Личный вклад. Диссертант принимал непосредственное участие в проведении исследований, обработке и анализе полученных данных, формулировании цели, задач и выводов, а также подготовке статей к опубликованию. Достоверность результатов, полученных в работе, достигалась применением комплекса современных методов исследования, а также многократной повторностью испытаний. Полученные результаты были доложены

диссертантом в виде устных и стендовых докладов на международных и всероссийских конференциях.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы докладывались на всероссийских и международных конференциях. 1. Ежегодная международная молодежная конференция ИБХФ РАН-Вузы «Биохимическая физика», Москва (2013-2019). 2. Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике, Московская область (2014, 2018). 3. VI Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2014», Москва, 2014. 4. VIII Московский международный конгресс «Биотехнология. Состояние и перспективы развития», Москва, 2015. 5. Вторая Всероссийская молодежная научно-техническая конференция с международным участием «Инновации в материаловедении», Москва, 2015. 6. Междисциплинарный научный форум «Новые материалы. Дни науки. Санкт-Петербург 2015», Санкт-Петербург, 2015. 7. Международная научно-практическая конференция «Биотехнологии в экономическом развитии регионов», Москва, 2016. 8. Междисциплинарный научный форум «Новые материалы», Москва, (2017-2019). 9. VII Всероссийская научная конференция (с международным участием) и IV Всероссийская школа молодых ученых «Физикохимия полимеров и процессов их переработки», Иваново, 2019. 10. VIII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», Москва, 2019.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 36 печатных работ, из них 14 публикаций, входящих в международные базы цитирования Scopus, Web of Science, из которых 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК, а также 22 публикации тезисов в сборниках трудов научных конференций.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 140 страницах, содержит 52 рисунка, 16 таблиц. Работа состоит из введения, 3 глав, заключения, выводов и списка литературы, включающего 217 наименований.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Разработка биополимерных материалов активно началась после вступления в силу экологических норм по обращению с полимерными отходами. Фактически, биоразлагаемые полимеры, в ближайшем будущем будут активно внедряться в различные отрасли промышленности [1].

В основном биоразлагаемые полимеры подразделяют на три группы [1]: 1) природные биополимеры, такие как целлюлоза, крахмал, хитин и полисахариды; 2) полимеры, которые получают полимеризацией, такие как полилактид, поликапролактон; 3) смеси биополимеров, например, поликапролактон-крахмал. Биоразлагаемые полимеры используются как в чистом виде, так и как компоненты композиционных материалов с заданными свойствами.

Значительное количество работ как российских, так и зарубежных посвящено полилактиду, в связи с тем, что он является наиболее перспективным среди биоразлагаемых полимеров [1-7].

Изучение процессов деструкции биоразлагаемых полимеров под воздействием факторов окружающей среды интересует различных исследователей [8-10].

1.1 Особенности структуры смесей полимеров. Межфазные явления

Смеси полимеров – это системы, полученные смешением двух или более полимеров. Чаще всего полимеры смешивают в вязкотекучем состоянии, независимо от того, были ли они до нагревания кристаллическими или аморфными. Таким образом, процесс смешения полимеров в большинстве случаев является процессом взаимодиспергирования и возможного последующего взаиморастворения двух или более вязкоупругих жидкостей [11, 12].

Обычно синтетические полимеры растворяются друг в друге в небольшом процентном соотношении. Получаемые смеси, чаще всего, неравновесны, поскольку в вязкой среде даже при перемешивании процесс взаиморастворения может не завершиться. При этом в системе полимеров возникают устойчивые межфазные границы. Для эксплуатационных свойств межфазные границы играют важную роль, так как дисперсность, морфология и адгезия между фазами отражается на свойствах смесей полимеров [12, 13].

Природа и молекулярно-массовые характеристики смешивающихся полимеров определяют тип фазовой структуры. Необходимо учитывать, что равновесная форма частиц не возникает в системах, где один или оба компонента стеклуются или кристаллизуются [11, 12].

Принято различать пять типов фазовых структур [12]:

- 1) *обычная дисперсия* полимера А в полимере Б возникает наиболее часто, в особенности при явном количественном преобладании полимера матрицы в смеси и в условиях хорошего смешения. Форма образовавшихся частиц близка к сферической или вытянутой.
- 2) *волокнистые структуры*, как правило, возникают при большем, чем в случае обычной дисперсии, содержании дисперсной фазы. Такие структуры не образуются, если вязкость и вязкоупругость диспергируемого полимера существенно выше этих показателей для полимера матрицы.
- 3) *слоистая структура* возникает в тех случаях, когда размер частиц велик, более 1–0,1 мкм и динамическое межфазное натяжение может стать очень малым, вследствие чего появляется возможность формирования очень больших поверхностей, необходимых для образования слоистой структуры или кольцевых слоев.
- 4) *микроэмульсия* характерна для смесей полимеров, в которых эластичность (нормальные напряжения) меньше эластичности дисперсной фазы.
- 5) *матричная структура* возникает с увеличением содержания дисперсной фазы и с приближением соотношения полимеров к соотношению один к

одному. При этом обе фазы непрерывны, что вообще характерно для высокомолекулярных эмульсий с большой вязкостью системы. Чем ниже вязкость и эластичность дисперсной фазы, тем при ее меньшей концентрации образуется матричная структура.

Фазовая морфология бинарных взаимонерастворимых смесей полимеров крайне разнообразна и может быть инкапсулированной (капельной, капельно-волокнистой, волокнистой, слоистой) или с взаимопроникающими фазами (взаимопроникающие сетки или слои) [14-16].

Так в работе [16] анализируются смеси на основе полиамида-6 и полилактида. В данной работе выявлено, что индекс взаимопроницаемости равен 0 для композиции с содержанием 10 мас. % полиамида-6, таким образом происходит инкапсуляция полилактида, как дисперсной фазы в матрице полиамида-6. Авторы других работ [17, 18] похожую морфологию отмечали даже в композициях с содержанием свыше 60 мас. % ПЛА.

В основе механизма формирования структуры смесей полимеров лежат законы коллоидной химии и термодинамики. Значительную роль играют межфазные явления, проявляющиеся на границе раздела фаз. Для таких смесей характерна двух- или многофазная структура в зависимости от числа компонентов. Двухфазная структура может представлять собой дисперсную систему, где дисперсная фаза распределена в дисперсионной среде в виде коллоидных частиц, включать две непрерывные фазовые сетки диспергируемого полимера в полимерной матрице по типу «сетка в сетке» или, согласно теории В.Н. Кулезнева, взаимодействия на границе полимер-полимер происходят в результате сегментальной растворимости сегментов макромолекул [19, 12].

Ю. С. Липатов отмечал, что если не выполняются условия термодинамической совместимости, то возможно образование контактной области двух типов:

Первый тип – представляет собой два граничных слоя имеющих морфологические отличия от объемной части полимера и постоянный химический состав;

Второй тип – представляет собой самопроизвольно образующуюся эмульсию одного полимера в другом и характеризуется переменным составом.

Таким образом, формирование переходного слоя первого типа определяется термодинамическим механизмом, а второго – коллоидно-химическим [12, 20-22]. Несовместимые полимеры формируют многокомпонентные системы. Последние имеют сложную морфологию, включая различную форму, размеры и структуру частиц фазы [12, 21, 22]. Также между несовместимыми полимерами образуется межфазный слой [22]. Морфологические особенности полимерных смесей, различие в химической природе компонентов смесей усложняет реакционную способность полимеров в композициях по отношению к кислороду по сравнению с гомополимерами [12, 23, 24].

Температуры плавления и стеклования, снижение степени кристалличности кристаллизующегося полимера, все эти показатели могут свидетельствовать о наличии межфазного слоя в полимерных смесях.

В монографии [25] отстаивается точка зрения о том, что в смесях полимеров взаимодействие между фазами происходит в результате взаимодиффузии сегментов смешиваемых полимеров, которая обусловлена возможностью сегментальной растворимости полимеров [12].

В работе [26] было установлено, что граница раздела фаз в смесях несовместимых полимеров несколько размыта, о чем свидетельствуют данные электронной микроскопии. На это указывает то, что, несмотря на несовместимость, т.е. сохранение двух температурных переходов компонентов, уравнение Симха – Бойера [26], связывающее температуры стеклования с разностью коэффициентов термического расширения выше и ниже этой температуры не описывает поведение смесей, что указывает на отсутствие полного разделения системы на две фазы и наличие определенных взаимодействий между компонентами [12,19].

Также существует понятие адсорбционных слоев, которые относятся к межфазным слоям, но они настолько тонкие, что их существование зафиксировать не удастся, в свою очередь взаимодействие молекул поверхностных слоев контактирующих полимеров существует [27].

В монографии [28] установлено, что уровень дисперсности полимера-добавки зависит от размера исходных частиц полимера и их диспергирования в процессе механического воздействия на расплав. Однако предельно достижимая дисперсность системы характеризуется природой контактирующих фаз, концентрационным интервалом их смешения, величиной поверхностного натяжения.

В работе [29] изучали структуру и свойства смесей на основе синтетического каучука этиленпропиленового и полигидроксипутирата (ПГБ). Определено, что при содержании в смеси более 50 мас. % ПГБ увеличивается прочность при разрыве, а при инверсии фаз и преобладании каучука, прочностные характеристики определяются фазой СКЭП.

Исследование физико-механических свойств нанокompозитов на основе ПЛА с микрокристаллической целлюлозой (МКЦ) показало, что добавление МКЦ к полилактиду приводит к повышению модуля упругости и понижению прочности на разрыв и удлинения при разрыве [30].

В работах [31, 32] исследуются механические свойства композиций на основе полилактида с этилцеллюлозой и хитозаном. Авторами установлено, что в зависимости от содержания этилцеллюлозы в смеси зависят физико-механические характеристики. Так, модуль упругости не значительно изменяется в смесях с содержанием этилцеллюлозы до 30 мас. %, с другой стороны увеличение этилцеллюлозы в смесях приводит к сильному уменьшению данной величины. Особенно заметно влияние на предел прочности, при 70 мас. % этилцеллюлозы этот показатель уменьшается по сравнению с чистым полилактидом примерно в 7 раз. Вероятно, наблюдаемый эффект объясняется плохой совместимостью компонентов и высоким уровнем наполнения [31].

1.2 Полилактид: общие сведения, свойства, получение и применение

В последнее время много внимания уделяется биоразлагаемым полимерам из-за их широкого спектра применения в биомедицинской, упаковочной и сельскохозяйственной отраслях [33-35]. Самые популярные биоразлагаемые полимеры поли (молочная кислота) (ПЛА), поликапролактон (ПКЛ) и полигидроксibuтират (ПГБ) [36-40].

Одним из современных, перспективных и биоразлагаемых полимеров является полиэфир молочной кислоты (полилактид (ПЛА) – продукт полимеризации молочной кислоты (**рисунок 1**). Систематическое название – поли (3,6-диметил-1,4- диоксан-2,5-дион) [41].

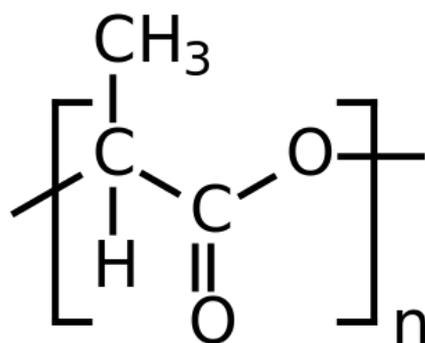


Рисунок 1 Структурная формула полилактида.

Полилактид, как компостируемый полимер, рассматривается в качестве полимера, который будет уменьшать количество отходов [42]. Крупнейшими производителями полилактида считаются две американские компании NatureWorks LLC и Corbion® [43].

За последние 20 лет, компания NatureWorks LLC проделала большую работу по внедрению своей продукции на основе полилактида, которая в основном представлена двух типов – полилактид для пластмасс или упаковки, а также волокна, на основе которых производится текстиль [44]. Молочная кислота представлена в виде L- и D- оптических изомера (**рисунок 2**) [44-49].

Полилактид – это кристаллизующийся термопластичный полимер, относящийся к синтетическим линейным алифатическим полиэфирам. Он имеет высокую степень кристалличности (около 40-45%), плотность 1.2-1.3 г/см³, температура стеклования составляет 45-60 °С, и температура плавления 150-170 °С [50, 51]. Данные параметры зависят от производителя, марки полилактида.

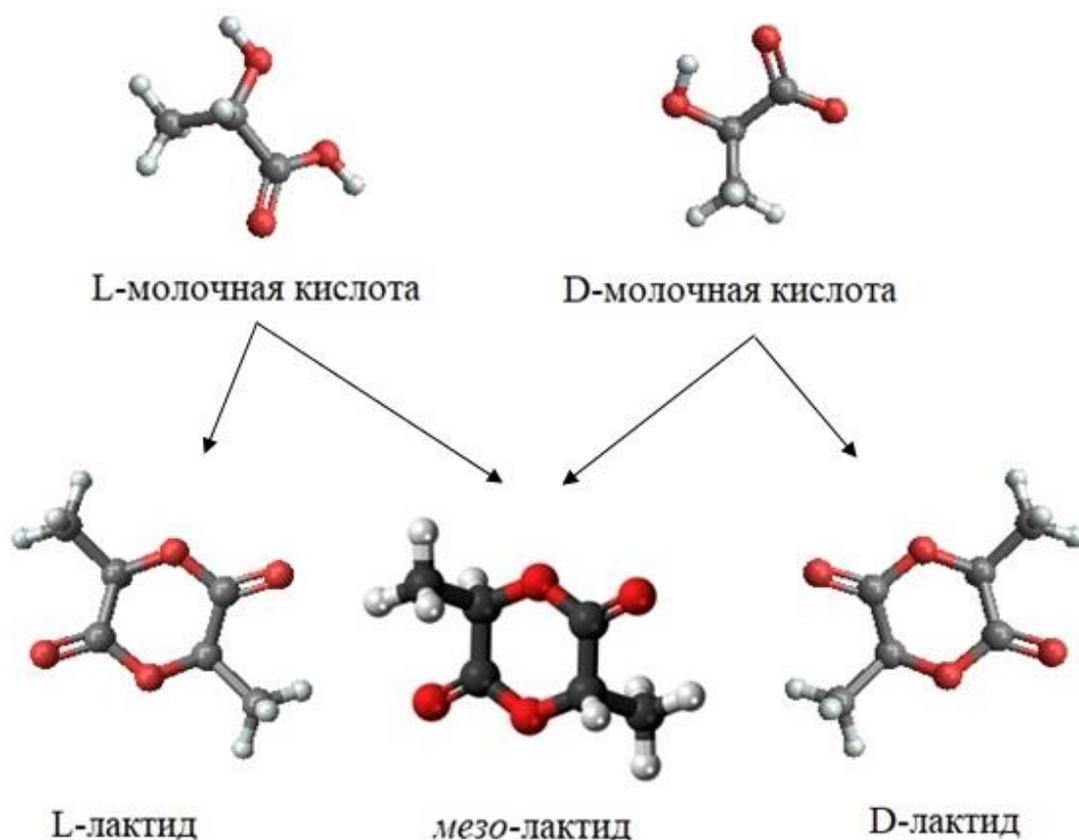


Рисунок 2 – Строение изомерных форм молочной кислоты.

По сравнению с другими биополимерами, ПЛА имеет многочисленные преимущества [46], включая: 1) способность к биоразложению: помимо того, что ПЛА получают из возобновляемых ресурсов (например, кукурузы, пшеницы, свеклы или риса), ПЛА подвергается вторичной переработки и компостированию [52]; 2) биосовместимость - наиболее привлекательный аспект ПЛА, особенно в отношении биомедицинских материалов; 3) технологичность — ПЛА имеет более высокую технологичность по сравнению с другими биополимерами такими, как

полигидроксиалканоаты (ПГА), полиэтилен гликоль (ПЭГ) и поликапролактон (ПКЛ). ПЛА может перерабатываться такими же способами, как и синтетические полимеры (методом литья, прессование пленок, выдувные пресс-формы, термоформование, получение волокон) [53]; 4) энергосбережение — ПЛА требует на 25-55% меньше энергии при производстве, чем полимеры, получаемые из нефти [46, 53].

Но, несмотря на вышеперечисленные преимущества, ПЛА имеет определенные недостатки: 1) низкое относительное удлинение – ПЛА хрупкий материал, с менее чем 10% удлинением при разрыве, хотя по прочности и модулю упругости сравним с полиэтилентерефталатом (ПЭТФ) [54]; 2) низкая скорость деградации в почве — ПЛА разрушается путем гидролиза сложноэфирных групп и деградация зависит от степени кристалличности, молекулярной массы, морфологии и других факторов [46]; 3) гидрофобность – ПЛА относительно гидрофобный; 4) недостаток реакционных групп – ПЛА химически инертный, поэтому он сложно подвергается модификации.

К некоторым свойствам ПЛА относится термоокислительная деструкция полилактида, которая начинается при 210-230 °С. В воде и водных растворах щелочей и кислот ПЛА медленно гидролизуется до молочной кислоты [55,56].

Существует два основных метода получения полилактида:

1. Прямой синтез полилактида из мономера молочной кислоты.
2. Синтез полилактида из лактида.

Первый способ предусматривает получение полилактида из молочной кислоты путем конденсации, удаления воды с применением растворителя в условиях вакуума и повышенной температуры [41, 57]. При использовании данного метода возможно получать только низкомолекулярный ПЛА, в связи с тем, что очень трудоемкий процесс удаления воды и примесей.

Основным способом получения высокомолекулярного ПЛА является полимеризация с раскрытием цикла лактида. Важным вопросом в данном

процессе является подбор катализатора, который бы обеспечивал получение полимолочной кислоты с высокой молекулярной массой (**рисунок 3**).

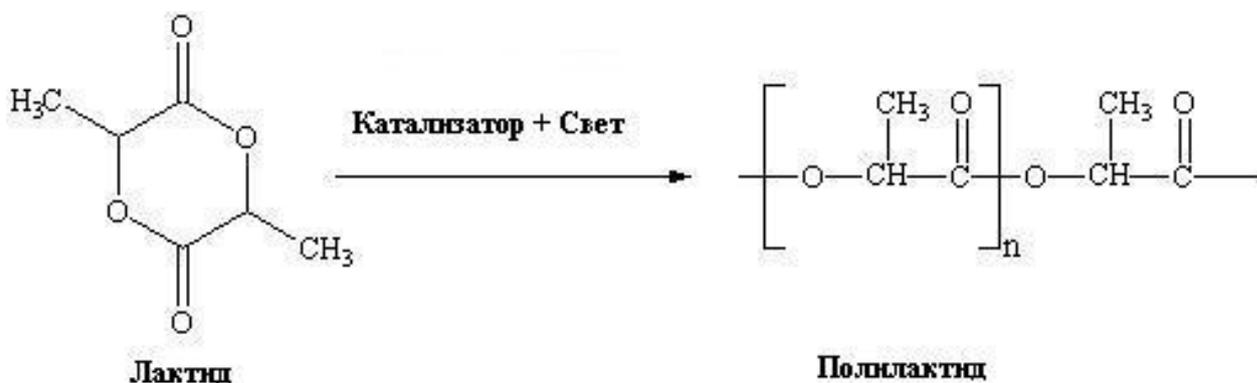


Рисунок 3 – Схема реакции синтеза полилактида из лактида [55].

Следует отметить, что органические и неорганические соединения олова являются эффективными катализаторами в процессах конденсации молочной кислоты [55] с получением полиэфиров, представляющих собой D, L – формы или рацемическую смесь (**рисунок 4**) [55]. Обычно используют октоат олова ($\text{Sn}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$), но в лабораторных условиях могут использовать другие катализаторы и методы полимеризации [56, 58-60].

В последнее время в качестве катализаторов при получении ПЛА из лактида особенно активно исследуются сложные каталитические системы, которые помимо высокой каталитической активности при синтезе полимолочной кислоты в мягких условиях, обладают также стереоселективностью [55, 61, 62].

Как было сказано выше, полилактид относят к биоразлагаемым полимерам. Разрушение полимера происходит через разрыв основных или боковых цепей. Различные механизмы деградации, будь то химические или биологические, могут быть вовлечены в процесс деградации биоразлагаемых полиэфиров.

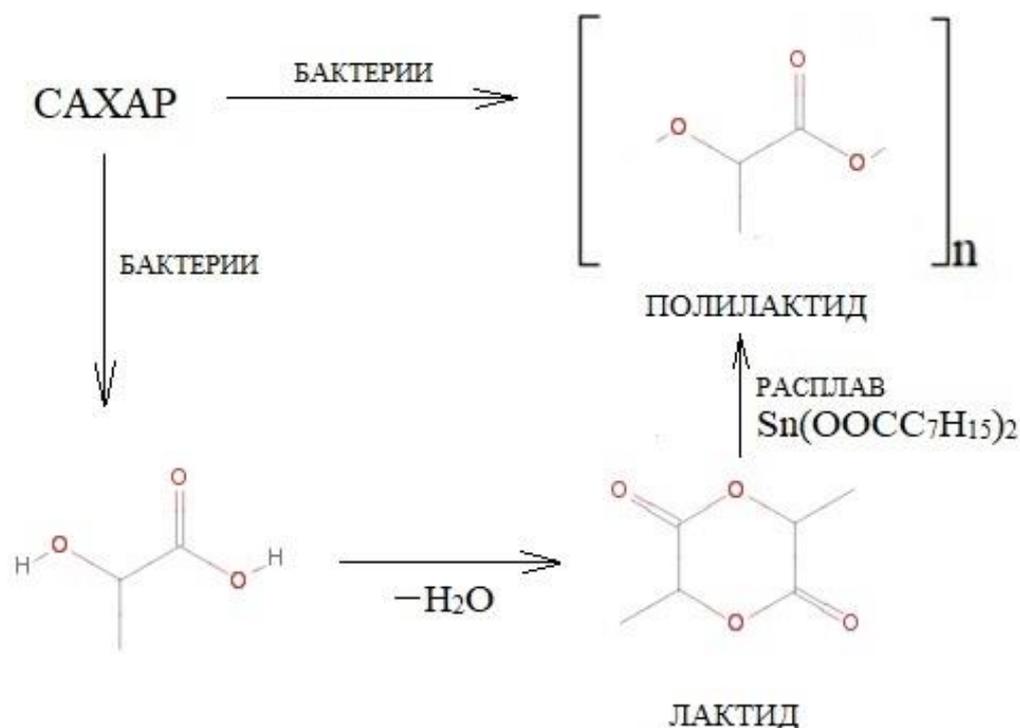


Рисунок 4 – Получение полилактида.

Есть несколько важных факторов, которые влияют на биоразлагаемость полимеров: 1) факторы связанные со структурой первого порядка (химическая структура, молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение); 2) факторы, связанные со структурой высшего порядка (температура стеклования (T_g), температура плавления ($T_{пл}$), кристалличность, кристаллическая структура и модуль упругости); 3) факторы, связанные с поверхностью (площадь поверхности, гидрофильные и гидрофобные свойства) [63].

Биоразлагаемость ПЛА зависит от окружающей среды, в которой он подвергается разложению. Так в человеческих или животных телах, ПЛА первоначально разлагается путем гидролиза и полученные растворимые олигомеры метаболизируются клетками. После утилизации ПЛА в окружающей среде, продолжается гидролиз полилактида до олигомеров с низкой молекулярной массой и затем окончательно разрушается до CO_2 и H_2O микроорганизмами, присутствующими в окружающей среде [63, 64].

В работе [65] в процессе исследования инкубации ПЛА в почве при обычных условиях было установлено, что он медленно подвергается деструкции, и начало разложения происходит спустя несколько месяцев. В других работах [66,67] выявлено, что ПЛА-разрушающих микроорганизмов в окружающей среде значительно меньше, чем микроорганизмов, которые способны разлагать такие полимеры, как ПГБ и ПКЛ. С другой стороны, разложение ПЛА можно ускорить с помощью компостирования, где ПЛА гидролизуется на более мелкие молекулы (олигомеры, димеры и мономеры) через 45-60 дней при 50-60 °С, а затем до CO₂ и H₂O с помощью микроорганизмов в компосте.

Таким образом, основное внимание в процессах разрушения ПЛА направлено на изучение деградации ПЛА путем гидролиза [68, 69] и фотодеструкцию. Главным образом разрушение ПЛА происходит через сложноэфирные связи. Кроме того, деградация полимера индуцируется рядом природных факторов, таких как окисление, фотодеградация, термолиз, гидролиз, биodeградация [70-72].

Так в работе [73] проводилось исследование биodeградации ПЛА в компосте при 37 °С в присутствии *Stenotrophomonas maltophilia* после воздействия УФ длиной волны 245 нм. После воздействия УФ излучения в течение 24 часов было установлено, что у ПЛА резко снижается молекулярная масса. Физико-механические характеристики ПЛА падают после 12 часов так, что их стало невозможно измерить при дальнейшем увеличении УФ воздействия. В работе было показано, что после воздействия ультрафиолета происходит активный процесс биоразложения.

В другой работе [74] исследовалась фотодеструкция при длине волны 254 нм нанокомпозитов на основе ПЛА с добавлением поликапролактона и монтмориллонита К10 (глинистый минерал, относящийся к подклассу слоистых силикатов, основной компонент бентонита). Цель введения монтмориллонита, это улучшение механических и барьерных свойств [75]. В данной работе был представлен основной путь фотодеградации полилактида (**рисунок 5**) [74].

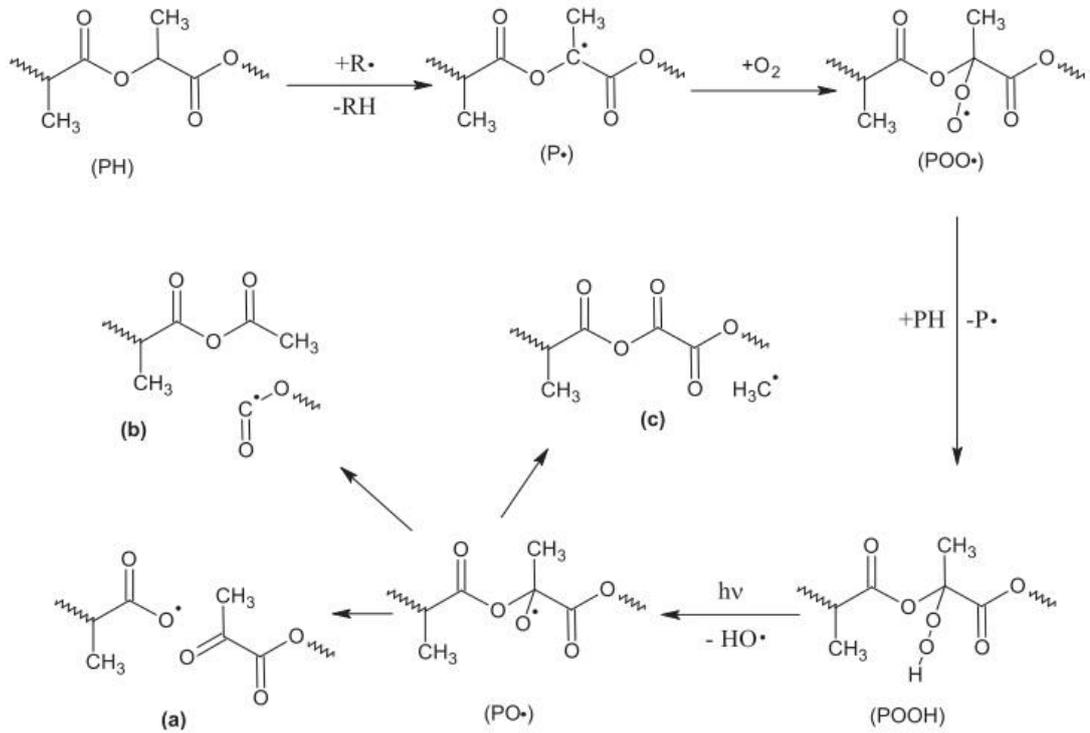


Рисунок 5 – Основная схема фотодegradации полилактида [74].

В результате проведенных исследований [74], в ускоренных условиях при длине волны 254 нм, было установлено, что ПЛА подвергается воздействию ультрафиолета. После 16 часов происходит снижение молекулярной массы и разрушение полилактида. Добавление монтмориллонита задерживает скорость фотодegradации полилактида. Анализ накопления уксусного ангидрида методом ИК-спектроскопии позволяет предположить, что чистый полилактид деградирует быстрее, чем исследуемые композиты.

Еще одна работа [76], посвященная композиции ПЛА с монтмориллонитом К10 нацелена на изучение воздействия агрессивного фактора – озона. Хорошо известно, что наличие нанонаполнителей в составе полимерной матрицы может влиять на процессы деструкции. На сегодняшний день озон активно используется при дезинфекции. В данной работе были проанализированы физико-химические свойства ПЛА и композитов на их основе до и после различного времени воздействия озона. Метод ИК-спектроскопии показал, что озон влияет на разложение полимерной матрицы. Кроме того, было установлено, что включение

монтмориллонита не изменяет механизм разрушения ПЛА. Также показано, что с увеличением содержания монтмориллонита в полимерной матрице молекулярная масса композитов снижается, но и в то же время увеличивается концентрация продуктов разложения. При изучении теплофизических параметров композиций ПЛА – монтмориллонит отмечается повышение степени кристалличности с увеличением времени озонирования, что может быть связано с разрушением аморфной фазы, а также причиной повышения степени кристалличности служит уменьшение молекулярной массы материала, что подтверждается методом ЯМР. Необходимо отметить, что введение нанонаполнителя в систему уменьшает изменения морфологии поверхности материалов при воздействии озона. На основании полученных результатов авторы обоснованно предполагают, что присутствие монтмориллонита в полилактидной матрице может ускорять деградацию озонем исследуемых композитов. Авторы [76] представили в своей работе схему воздействия озона на ПЛА (рисунок 6).

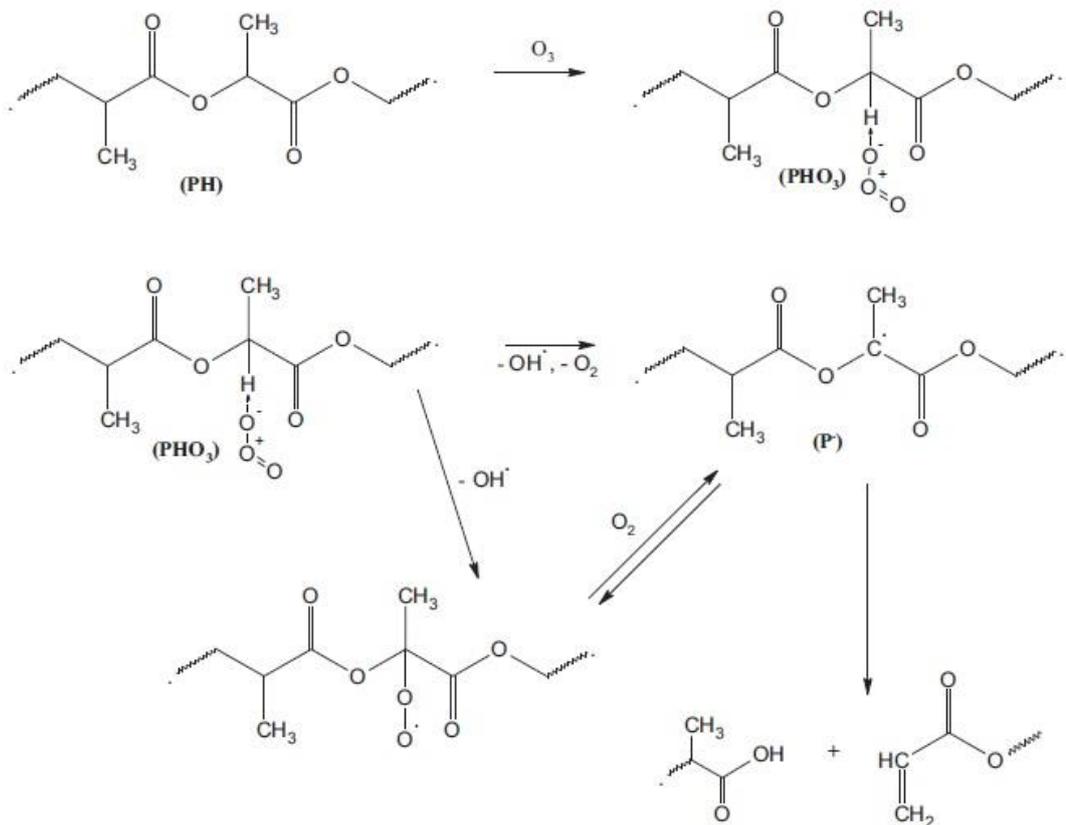


Рисунок 6 – Механизм воздействия озона на ПЛА [76].

В отношении термической деструкции ПЛА чувствителен к температурному фактору. Данный вид деструкции приводит к снижению молекулярной массы, реологических и механических свойств ПЛА. Термическая деградация ПЛА может быть отнесена к гидролизу, инициируемому остатками воды в процессе обработки. В ряде исследований рассматривался сложный механизм термической деградации ПЛА [78, 79]. В данных работах [78, 79] предполагалось, что доминирующим путем термической деструкции ПЛА при температуре выше 200 °С является внутри- и межмолекулярный эфирный обмен, цис-элиминация, радикальные реакции.

Как отмечено ранее, гидролиз важный тип химической деструкции. Гидролитической деструкции подвергаются только гетероцепные полимеры. Процессы гидролитической деструкции во многих случаях протекают с участием катализатора. Исследования гидролиза ПЛА и композитов на его основе в литературе представлены достаточно обширно [80-83]. Гидролитическая деградация происходит, когда ПЛА подвергается воздействию влаги: эфирные группы основной цепи полимера расщепляются, что приводит к снижению молекулярной массы и выходу растворимых олигомеров и мономеров [84]. Таким образом, гидролиз ПЛА начинается с диффузии молекул воды в аморфные области, которые в свою очередь инициируют расщепление сложноэфирных связей. После этого разрушение продолжается в пограничных слоях кристаллических доменов [85].

В одной из недавних зарубежных работ [83] представлено исследование гидролиза ПЛА и его смесей с древесной мукой с добавлением полиметилметакрилата. В работе проводилось испытание на водопоглощение как в дистиллированной воде, так и в щелочном растворе (рН=12.5). Установлено, ПЛА имеет низкую степень водопоглощения в воде, по сравнению с щелочным раствором, а также, что добавление древесной муки ускоряет процесс гидролиза. С помощью СЭМ показано, что изменения морфологии чистого ПЛА после

гидролиза в щелочном растворе происходят через более длительный промежуток времени нежели в смеси с древесной мукой.

В силу того, что ПЛА имеет аналогичные оптические, механические, термические и барьерные свойства по сравнению с коммерчески доступными полимерами, такими как полипропилен, полиэтилентерефталат и полистирол – это способствует расширенному спектру применения ПЛА [86, 87].

Полилактид применяется в различных отраслях промышленности, в частности активно используется для производства биоразлагаемой упаковки, одноразовой посуды и средств личной гигиены. Многие крупные торговые сети стали использовать биоразлагаемые пакеты из полилактида. Наиболее активное применение полилактид нашел в медицине ввиду своей хорошей биосовместимости, а также для производства хирургических нитей и штифтов, в системах доставки лекарств [88-100].

Методы, используемые для массового производства ПЛА, хорошо известные технологии производства полимеров (например, экструзия, литье под давлением, выдувное формование, термоформование, вспенивание и прядение). Поэтому, ПЛА нашел свое применение в производстве таких товаров, как волокно, текстиль, упаковка, сервисное оборудование и контейнеры с помощью установленных технологий обработки.

Стоит отметить, что в основном исследования по механизмам деструкции ПЛА направлены на изучение определенного агрессивного фактора. Однако необходимы дополнительные исследования, чтобы оценить способность к деградации ПЛА в различных условиях. Таким образом, данная работа нацелена на изучение комплекса различных факторов окружающей среды на механизм разрушения ПЛА.

1.3 Смеси и композиции полимеров на основе полилактида.

Ученые многих стран заняты исследованием композиционных материалов на основе ПЛА. Благодаря разработке композиционных материалов на основе ПЛА с другим биоразлагаемыми материалами возможно регулировать определенные его свойства и тем самым расширить диапазон применения [100]. В этом смысле полигидроксибутират (ПГБ), представитель полигидроксиалканоатов (ПГА) чаще всего используется для модификации композиций на основе ПЛА [101]. У ПГБ есть одно значительное преимущество по сравнению с другими биополимерами, он биodeградирует как в аэробных, так и в анаэробных условиях [102].

Достаточно много работ посвящено изучению композиций ПЛА:ПГБ, в связи с тем, что оба полимера являются биоразлагаемыми, схожи по своим физико-механическим свойствам и хорошо смешиваются [103-106].

Так в работе [107] было показано, что при добавлении 25 мас. % ПГБ в матрицу ПЛА улучшаются механические свойства композиции по сравнению с чистым полилактидом, хотя композиция и остается достаточно жесткой. Такое соотношение компонентов предлагается и в других работах, как наиболее оптимальное для исследования [108, 109].

Известно, что кристаллическая фаза ПЛА имеет важную роль и оказывает влияние на механические свойства и газопроницаемость. В результате, многие научные и промышленные исследования сфокусированы на увеличении кристалличности ПЛА. В этом смысле добавление полигидроксибутирата (ПГБ), высоко кристаллического биополимера, оказывает положительное влияние на матрицу ПЛА, улучшает смешиваемость и способствует повышению кристалличности ПЛА и регулированию его свойств [104, 110].

Также ПГБ имеет лучшие барьерные свойства в видимом и ультрафиолетовом свете [111], чем ПЛА. Для улучшения свойств материалов, расширения областей применения, увеличения их эластичности применяют

пластификаторы, которые увеличивают молекулярную подвижность и, следовательно, гибкость материала [111].

В работе [112] для преодоления хрупкости обоих биополимеров в матрицу ПЛА:ПГБ добавили пластификатор ацетил(трибутил цитрат), который получают этерификацией лимонной кислоты с бутанолом и последующим ацетилированием уксусным ангидридом. Также была добавлена нанокристаллическая целлюлоза. Совокупный эффект от добавления двух компонентов: 15 мас. % ацетил(трибутил цитрата) и 1 мас. % целлюлозы в ПЛА:ПГБ в соотношении 75:25, позволило получить бионанокomпозиционный материал с улучшенной механической прочностью. Так, за счет пластификатора увеличивается подвижность полимерных цепей, а целлюлоза улучшает взаимодействие между полимерами в матрице.

Использование нанокомполитов для улучшения свойств упаковочных материалах на основе ПЛА зарекомендовало себя как перспективная технология. Для этого наночастица должны быть биоразлагаемой. В этом смысле биоресурсы, полученные от сельскохозяйственной отрасли, наиболее актуальны, в частности целлюлозные материалы, в особенности нанокристаллическая целлюлоза [113] для различных биополимерных матриц, включая ПЛА [112, 114, 115].

Целлюлоза является наиболее оптимальным материалом для получения ПЛА-целлюлозных микро- и нанокомполитов [116-121]. С промышленной точки зрения, один из главных недостатков целлюлозного волокна – сильная гидрофильная природа, которая приводит к слабым межфазным взаимодействиям полимер-волокно и к снижению механических свойств.

Также в качестве природных аддитивов используют различные наполнители [122-126]. В работе [122] были исследованы композиции на основе ПЛА с добавлением ПП и различных экстрактов растительных наполнителей, таких как скорлупа фундука и какао-продуктов. Установлено, что разные фракции экстрагируемых веществ из данных наполнителей могут выступать в роли пластификаторов, антиоксидантов и армирующих агентов для ПП и ПЛА.

Авторы в работе [123] получили смеси 85ПЛА:15бамбуковая мука с различным содержанием компатибилизатора глицидилметакрилата (ГМА). В данной работе были исследованы физико-механические свойства, морфология и деструкция. Морфология бинарных смесей ПЛА-бамбуковая мука представлена плохо совместимой структурой, а при добавлении ГМА отмечается лучшее распределение и смешиваемость компонентов. Физико-механические характеристики: модуль упругости и прочность при разрыве, увеличиваются. Методом ТГА показано, что температура деструкции смещается в область высоких температур, что важно при получении промышленных изделий.

В связи с тем, что ПЛА имеет свои недостатки, во многих работах ставились цели улучшить его характеристики путем сополимеризации лактида с различными мономерами [127]. Сочетание ПЛА с другими полимерами является более практичным. Следовательно, смешивая ПЛА с другими полиэфирами, такими как ПКЛ, ПСБ и другими, возможно достигнуть более многофазного материала, принимая во внимание влияние состава на распределение фаз. Тем не менее, большинство из этих смесей являются несовместимыми и поэтому при их производстве необходимы компатибилизаторы для достижения желаемых свойств [128].

С другой стороны, перспективно использование каучука в качестве второго компонента смеси для улучшения физико-механических характеристик термопластов. Резиновые частицы ведут себя как концентраторы напряжений, повышающие поглощение энергии разрушения хрупких частиц полимеров и в конечном итоге, это приводит к получению материала с улучшенной эластичностью. Натуральный каучук (НК), эпоксицированный натуральный каучук и бутадиеннитрильный каучук (БНК) обладают уникальным сочетанием прочности, гибкости, биосовместимости и биоразлагаемости с его низкой стоимостью [129-133].

Так работа [129] направлена на сравнение механических свойств, теплофизических характеристик и морфологии бинарных смесей, полученных из ПЛА:НК и ПЛА:эпоксицированный натуральный каучук (ЭНК). Содержание НК и

ЭНК в композициях не превышало 30 мас. %. Исследование морфологии бинарных смесей ПЛА:НК показало, что частицы каучука диспергированны в виде мелких капель в матрице ПЛА. С увеличением содержания НК происходило увеличение агломератов каучука, что свидетельствует о несмешиваемости компонентов полимерной смеси, где размер дисперсной фазы увеличивался с увеличением концентрации НК в смеси [130]. Это связано с явлениями коалесценции и обусловлено действием сил межмолекулярного притяжения. Морфология ПЛА:ЭНК представлена лучшей совместимостью компонентов, чем система ПЛА:НК. В одной из работ, представленной ранее в литературе, было объяснена их совместимость [131]. Вероятно, имеет место химическое взаимодействие между оксирановым кольцом ЭНК и гидроксильной группой ПЛА. Методом ДСК было установлено, что степень кристалличности ПЛА снижается с увеличением содержания НК и ЭНК. Отмечается, что степень кристалличности при добавлении НК снижается гораздо больше, чем с ЭНК. Физико-механические характеристики композиций: модуль упругости, прочность при разрыве уменьшаются при добавлении НК и ЭНК, по сравнению с исходным ПЛА. Оптимальным содержанием НК в композиции на основе ПЛА авторы считают около 10 мас. %.

Как уже было сказано выше, активно ведутся исследования композиций на основе ПЛА с различными биоразлагаемыми полимерами, к таким относится поликапролактон (ПКЛ). ПКЛ в смеси с ПЛА часто используют для улучшения механических характеристик [134-138]. Некоторые исследования нанокомпозитов на основе смесей ПЛА:ПКЛ посвящены использованию различных типов микро- и наночастиц, таких как глины [138], сепиолита [139], монтмориллонита [140], микро-талька [141] и других. Все добавки нацелены на улучшение совместимости между матрицами ПЛА и ПКЛ. Некоторые из работ рассматривают общее влияние ПКЛ на ПЛА.

Исследование [136] посвящено особенностям смесей ПЛА:ПКЛ, с содержанием ПКЛ до 30 мас. %. При изучении морфологии смесей наблюдается равномерное распределение ПКЛ в виде капель в непрерывной матрице ПЛА.

ПКЛ действует как концентратор напряжения, что приводит к уменьшению прочности при растяжении и модуля упругости. Анализ смесей ПЛА:ПКЛ методом дифференциальной сканирующей калориметрии показал, что смеси являются гетерофазными, добавление ПКЛ незначительно снижает температуру стеклования, температуру плавления, а степень кристалличности ПЛА при 30 мас. % ПКЛ падает на 10 %. Было обнаружено, что ПКЛ ускоряет процесс кристаллизации ПЛА.

Работа [137] направлена на изучение кинетики кристаллизации не только двойных композиций ПЛА:ПКЛ, но и тройных, с добавлением еще одного биоразлагаемого полимера – полибутилена сукцината (ПБС). Результаты ДСК в данной статье демонстрируют гетерофазность изучаемых композиций. Все тройные смеси демонстрируют морфологию частичного смачивания, в которой фаза с более низким содержанием (10 мас. %) агломерируется в капельки и располагается на границе раздела фаз, образованной другими двумя компонентами с содержанием 45 мас. % каждый. Отмечается, что добавление как ПКЛ, так и ПБС ускоряет начало холодной кристаллизации ПЛА.

В работе [142] исследованы смеси на основе биоразлагаемых полиэфиров – ПКЛ:ПЛА. В данной работе изучались терморологические свойства чистых ПЛА, ПКЛ и их смеси ПКЛ:ПЛА. Характеристика материалов осуществлялась методами термогравиметрического анализа/дифференциального термического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, динамического механического анализа. Было показано, что терморологические свойства зависят от термической истории смеси. Этот факт вытекает из низкой скорости рекристаллизации, что показано на примере ПЛА. Установлено, что ПКЛ может играть роль зародышеобразователя кристаллизации ПЛА, заметно ускоряя процесс [40].

Одним из важных и актуальных направлений на сегодняшний день является модификация уже существующих синтетических полимеров, поскольку их производство и потребление только растет с каждым годом. В связи с тем, что

переработка и утилизация полимерных материалов является энергозатратным, трудоемким процессом и наносит урон окружающей среде, силы исследователей были направлены на уменьшение их влияния на экологию. В настоящее время активно изучаются и считаются перспективными композиционные материалы.

Самый используемый синтетический полимер является полиэтилен. Подвергая модификации данный полимер или другие синтетические полимеры возможно придать композициям свойства биоразложения. Таким образом природный компонент в композициях с синтетическими полимерами будет подвергаться биодеструкции, что приведет к общему износу полимерной матрицы, которая в свою очередь послужит ускоренному распаду материала [143,144].

Так исследование [143] касается получения экокомполитов на основе натуральных волокон, поступающих из сельского хозяйства – рисовая шелуха и текстильного производства – кенаф. Используемые в работе матрицы были двух типов: биополимер полилактид и синтетический полимер – полиэтилен высокой плотности. Результаты показали, что натуральные волокна заметно повышают прочность на изгиб обоих полимеров, за счет этого возможно расширение области применения этих материалов при меньшем использовании не возобновляемых ресурсов. Полученные свойства сопоставимы с коммерчески доступными волокнистыми композитами. Композиты с использованием волокна кенаф исследуются очень активно, так как считаются перспективными [145-147]. Компания Toyota одна из первых компаний, которая стала использовать композиции ПЛА:кенаф в автомобильной промышленности.

Важно отметить, что значительное количество работ посвящено композитам на основе ПЛА с добавлением различных волокон. Основным преимуществом для их использования в производстве биокмполитов является более низкая стоимость натуральных растительных волокон по отношению к синтетическим волокнам, они имеют высокую удельную прочность и жесткость, большое разнообразие свойств и характеристик [57, 148-151].

Однако гидрофильная природа волокон является серьезной проблемой, если они используются в качестве армирования в полимерах. Как уже упоминалось ранее, ПЛА очень чувствительна к температуре, гидролизу. Соответственно, для ПЛА имеет первостепенное значение влажность натуральных волокон [57]. Кроме того, в литературе часто сообщается, что высокая степень водопоглощения волокон – это недостаток, который необходимо учитывать при длительном хранении, а также вовремя обработка композитов [152]. Для улучшения свойств растительных волокон их часто подвергают химической модификации.

В нескольких работах [153,154] рассматриваются композиции ПЛА:льняное волокно. В композиции добавляется до 30 мас. % льна. В таких смесях улучшаются показатели прочность при растяжении и модуль упругости по сравнению с аналогичными композициями ПП:лен.

Как уже было сказано ранее, часто создание и исследование композиций на основе полилактида и синтетических полимеров нацелено на улучшение механических свойств, но самая главная цель – улучшение свойств биоразлагаемости композиций. Смешивание природных и синтетических полимеров – это простой метод получения нового материала с улучшенными свойствами. Можно получать перспективные материалы с заданными свойствами, снижать цену, повышать производительность [155].

Однако свойства полимерной смеси ограничены не смешиваемостью полимеров. Решение этой проблемы – компатибилизаторы, которые часто используются как добавки для улучшения совместимости полимеров в композиции. Компатибилизатор позволяет стабилизировать морфологию и увеличить адгезию между полимерными фазами в твердом состоянии.

Так в работе [156] представлено исследование смесей ПЛА:ПЭНП. В качестве компатибилизаторов были выбраны олефиновые сополимеры с функциональными группами глицидилметакрилата и акриловой кислоты. По результатам исследования несмешивающиеся полимеры ПЛА и ПЭНП получилось совместить с использованием компатибилизатора с функциональной

группой глицидилметакрилата. В данной работе установлено, что сополимер этилена и акриловой кислотой оказался менее эффективным.

В некоторых работах [157,158] для качественного смешения полилактида и полипропилена предлагается использовать полипропилен с привитым малеиновым ангидридом (PP-g-MA/ PP-g-MAH). Во многих работах отмечается увеличение жесткости композиции при увеличении ПЛА в матрице, а также поиск оптимального компатибилизатора играет немаловажную роль для качественного смешивания полимеров в композиции ПЛА:синтетический полимер [159,160].

Полипропилен крупнотоннажный полимер, который сочетает в себе хорошие физические, химические, механические, термические свойства. Как уже упоминалось ранее, основная проблема ПЛА – низкое относительное удлинение. Смешивать ПЛА с другими полимерами, в частности с полиолефинами, например, ПЭ, ПП, является одним из простых подходов к улучшению физико-механических свойств ПЛА. Создание нанокомпозитов на основе смесей ПЛА:ПП является одним из путей усовершенствования материалов. Включение соответствующих наночастиц, таких как, например, глина, может дополнительно повысить механические свойства [161,162].

В основном исследования различных авторов были сосредоточены на улучшении физико-механических свойств ПЛА. Обширная работа была проведена по получению смесей ПЛА с биоразлагаемыми и синтетическими полимерами, а также с различными наполнителями. Одним из положительных свойств ПЛА является его способность к деградации под воздействием различных факторов. Поэтому необходимы дополнительные исследования, чтобы оценить способность к деградации ПЛА в различных условиях.

Однако, в работах не рассматриваются композиционные материалы с применением вторичных синтетических полимеров, а как известно, применение вторичных полимеров это один из путей решения «полимерного мусора». В связи с этим, в диссертационной работе рассматриваются смеси на основе ПЛА:ПЭНП с добавлением аналога вторичного полиэтилена.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ПОЛУЧЕНИЕ

Объектами исследования являлись смеси на основе полилактида и полиэтилена низкой плотности. В работе для получения смесей использовались промышленно производимые полимеры – синтетический полимер – полиэтилен низкой плотности марки 15803-020 (Россия, ОАО «НефтеХимСэфилен», г. Казань) (**таблица 1**) [163] и термопластичный биоразлагаемый полимер: полилактид марки 4032D (США, Nature Works) (**таблица 2**).

А также при изготовлении композиций применялся состаренный полиэтилен низкой плотности (ПЭНП_с) (окисление в течение 250 часов при 90 °С), как аналог вторично переработанного, ПЭНП марки 15803-020.

Таблица 1 – Показатели полиэтилена низкой плотности марки 15803-020

Наименование показателей	Значение показателей
Молекулярная масса, а.е.м.	$2,0 \times 10^5$
Плотность, г\см ³	0,9190±0,002
Показатель текучести расплава (ПТР), г/10 мин	1,5-2,0
Предел текучести при растяжении, МПа, не менее	9,3
Прочность при разрыве, МПа, не менее	11,3
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	600

Таблица 2 – Показатели полилактида марки 4032D

Наименование показателей	Значение показателей
Молекулярная масса, а.е.м.	$1,7 \times 10^5$
Плотность, г\см ³	1,27
Показатель текучести расплава (ПТР), г/10 мин	3,5-4,5
Предел текучести при растяжении, МПа, не менее	60
Прочность при разрыве, Мпа	56-63
Удлинение при растяжении, %	6

Содержание ПЛА в смесях было кратно 10 мас.%. Количество ПЭНП_c в композиции с 30 мас. % ПЛА равно 10, 20, 30, 40, 50 мас.%. Широкий диапазон составов позволил получать материалы с различной структурой и более точно определить изменения свойств смесей при переходе от одного компонентного состава к другому [164,165].

Композиции получали на роторном лабораторном смесителе типа Брабендер (Россия). По результатам ранее проведенных испытаний данный метод подходит для получения полимерных смесей с оптимальными эксплуатационными свойствами [164,165].

Смешивание компонентов смеси производилось при температуре (180 ± 2) °С и скорости вращения роторов 20 об/мин. Масса суммарной навески для всех композиций составляла 20 г [165]. В смесительную камеру в соответствии с рецептурой композиции загружалась навеска ПЛА и выдерживалась до полного плавления ПЛА, после чего добавлялась навеска ПЭНП. Продолжительность смешения полимеров составляла 5 минут. После окончания цикла смешения полученные композиции извлекали из смесительной камеры и подвергали охлаждению на воздухе при температуре (25 ± 2) °С до их полного остывания. Затем полученные смеси измельчали с помощью ножевой мельницы РМ 120 (Россия) [165].

Пленочные образцы получали путем прессования измельченного материала на гидравлическом прессе ПРГ-10 с электронным блоком для нагрева плит (Россия) при температуре 180 ± 2 °С и давлении 7.8МПа (80 кгс/см^2) на целлофановой подложке (ГОСТ 7730-89 [166]), с последующей закалкой в воде при температуре 22 ± 2 °С [167]. В результате были получены пленочные образцы круглой формы диаметром 7 см и толщиной (100 ± 10) мкм [165].

2.2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.2.1 Определение реологических характеристик

Реологические характеристики являются важными для качественного смешивания с получением однородных смесей. Испытания проводились по ГОСТ 11645-73 [168] на капиллярном вискозиметре ИИРТ-5 (Россия), при температуре (180 ± 2) °С и массе груза – 2.16. Использовался капилляр диаметром 2,095 мм и длиной 16 мм. Показатель текучести расплава (ПТР) определялся по массе расплава полимера (г), истекаемого за 10 минут через капилляр вискозиметра [165].

2.2.2 Оптическая микроскопия

Исследование структуры материалов, проводили с помощью оптической микроскопии. Микрофотографии образцов были получены с помощью оптического микроскопа Axio Imager Z2m, Carl Zeiss (Германия) с программным обеспечением Axio Vision при увеличении 50x, 200x в проходящем и отраженном свете [165,169].

Сканирующая электронная микроскопия:

Дополнительно с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изучали морфологию пленок, на приборе HITACHI S-570 (Япония).

2.2.3 Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)

С помощью дифференциального сканирующего калориметра NETZSCH POLYMA 214 (Германия) были получены данные по таким характеристикам полимеров, как температура плавления, стеклования и кристаллизации, степень кристалличности, энтальпия процессов. Исследование проводилось в диапазоне

температур 30-200 °С, при скорости сканирования 10 град/мин. Навеска образца составляла (5±0.1) мг [167].

Для расчета степени кристалличности $\chi_{\text{ПЛА}}$ и $\chi_{\text{ПЭ}}$ использовали формулу [170]:

$$\chi_{\text{кр}} (\%) = 100 \times \Delta H_{\text{пл}} / \Delta H_{\text{пл}}^*, \quad (1)$$

где $\chi_{\text{кр}}$ - степень кристалличности, теплота плавления идеального кристалла ПЛА $\Delta H_{\text{пл}}^* = 93$ Дж/г [172], полиэтилена $\Delta H_{\text{пл}}^* = 293$ Дж/г [173].

2.2.4 Термогравиметрический анализ (ТГА)

В основу термогравиметрического анализа положен принцип изучения массы образца в процессе линейного увеличения температуры, в связи с тем, что большинство химических превращений при нагревании сопровождается изменением массы. Для изучения термической стойкости полимеров был проведен термогравиметрический анализ, использовался дериватографа NETZSCH TG 209 F1 Iris (Германия). Условия испытаний: скорость нагрева – 20 °С/мин, температурный диапазон – 25-700 °С.

2.2.5 Метод инфракрасной спектроскопии (ИК)

В работе инфракрасная спектроскопия применяется для анализа химического состава смесей. С помощью ИК-спектроскопии возможно определить состав смеси, зафиксировать изменения, которые произошли при воздействии кислорода, ультрафиолета, влаги и после экспонирования в почве. Исследование проводилось с помощью ИК-Фурье спектрометра Perkin Elmer Spectrum 100 (Германия). Оптическую плотность структурных полос (1750, 1000-1800, 1654, 870, 755, 720 см⁻¹) определяли при температуре (22±2) °С в диапазоне

длин волн $4600 \leq \nu \leq 450 \text{ см}^{-1}$ в проходящем свете. Для математической обработки полученных данных было использовано программное обеспечение ACDLabs.

2.2.6 Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)

Молекулярную динамику в аморфных областях полимеров исследовали с помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (метод парамагнитного зонда) (ЭПР) [165, 173]. Исследование проводили на спектрометре электронного парамагнитного резонанса ЭПР - В (Россия). Стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО-1) вводили в пленки из паров при 45 °С. Вращательную подвижность зонда определяли по времени корреляции τ_c , используя формулу [174]:

$$\tau_c = 0,65 \cdot 10^{-10} \left(\sqrt{\frac{I_+}{I_-}} - 1 \right) \cdot \Delta H_+ \quad (2)$$

где I_+ и I_- – интенсивности первого и третьего пиков на ЭПР-спектре, ΔH_+ – полуширина компоненты ЭПР-спектра, расположенной в слабом поле.

2.2.7 Метод термического окисления

Чтобы оценить влияние кислорода на исследуемые смеси применялся лабораторный метод термического окисления. В работе проводилось исследование кинетики окисления ПЛА и смесей на его основе на манометрической установке с поглощением летучих продуктов окисления КОИ [175]. Давление кислорода составляло 300 мм рт. ст.

Температуры исследования были выбраны следующие: 80, 90, 110 °С, когда процесс протекает в твердой фазе. Интенсивность поглощения образцами кислорода фиксировалось с определенным временным интервалом.

2.2.8 Метод водопоглощения

Кинетика поглощения образцами дистиллированной воды, физиологического раствора исследовалась в течение 240 часов по достижению материалами равновесного водопоглощения. Исследование проводилось в соответствии с ГОСТ 4650 [176]. Испытание проводилось минимум на 3-х образцах каждого состава.

Степень водопоглощения рассчитывали по формуле [177]:

$$\alpha_{\text{в}} = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100 \%, \quad (3)$$

где m_1 – исходная масса образца, m_2 – масса образца после воздействия воды.

2.2.9 Исследование физико-механических характеристик

Исследование физико-механических характеристик образцов смесей проводили на разрывной машине РМ-10 (Россия) с программным обеспечением "Stretch Test" по ГОСТ 11262-80 [178]. Скорость нагружения составляла 50 мм/мин. Форма образцов соответствовала типу 1В, рабочая длина – 40 мм. Количество исследуемых образцов композиции каждого состава составляло 7. По полученным диаграммам растяжения определяли предел прочности (σ_p) и относительное удлинение (ϵ_p) при разрыве [165].

Относительное удлинение при разрыве, рассчитывается по формуле [165]:

$$\epsilon_p = \Delta l / l_0 \times 100 \%, \quad (4)$$

где l_0 – расстояние между держателями, Δl – приращение расчетной длины в момент разрыва, мм.

Прочность при разрыве определяется следующим образом [165]:

$$\sigma_p = P / b \times h, \quad (5)$$

где P – нагрузка, при которой происходит разрушение образца, b – ширина образца в узкой части (м), h – толщина образца в узкой части.

В области упругих деформаций рассчитывали модуль упругости ($E_{\text{упр}}$) согласно формуле [165]:

$$E_{\text{упр}} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \times 100, \quad (6)$$

где σ_1 и σ_2 – напряжения, соответствующие значениям относительного удлинения ε_1 и ε_2 на диаграммах растяжения.

2.2.10 Почвенный тест в стационарных условиях (лабораторные испытания)

Исследование биодеструкции материалов проводили в восстановленном грунте. Восстановленный грунт моделирует реальную почву, при этом нивелируется разница между различными типами грунтов, обеспечивается высокая воспроизводимость результатов [165]. Грунт для испытаний был приготовлен из конского навоза, садовой земли и песка, взятых в равных количествах по массе в соответствии с ГОСТ 9.060 [165, 179]. Грунт помещался в ящики, толщина слоя при этом составляла 30 ± 5 см. Влажность поддерживали на уровне $60 \pm 5\%$ с помощью регулярного полива и замера влажности специальным щупом-измерителем ЕТР-301. Ящики с грунтом хранились в лаборатории при температуре воздуха (22 ± 2) °С. Метод испытания заключался в погружении пленочных образцов вертикально в грунт с последующим экспонированием в течение 12 месяцев с контролем каждые два месяца [165].

2.2.11 Почвенный тест в природных условиях (натурные испытания)

Параллельно с лабораторными испытаниями проводился тест в реальных условиях на полигоне (натурные испытания). Испытания проводились в Одинцовском районе Московской области. Грунт также был приготовлен в соответствии с ГОСТ 9.060. Периоды экспонирования составляли 6, 12, 18, 24 месяцев [165].

Необходимо отметить, что при натуральных испытаниях температура варьируется в большом диапазоне, увлажнение почвы не регулярно, а в грунт может находиться почвенная флора и фауна. Все эти факторы оказывают влияние на композиционные материалы в процессе исследования.

2.2.12 Метод фотоокисления

Используя источник УФ-излучения Vilber Lourmat 6 – LM (Франция), исследуемые образцы облучали ультрафиолетом с длиной волны $\lambda = 254$ и 365 нм. Максимальное время эксперимента 300 часов. Для испытания применяли квадратные пленочные образцы со стороной 30 мм. Испытание проводилось минимум на 3-х образцах каждого состава [177]. Контроль структуры осуществляли методами ДСК, ИК и ЭПР.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИЛАКТИД / ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ И ПОЛИЛАКТИД / ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ / СОСТАРЕННЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН

3.1.1. Исследование структуры, теплофизических свойств и физико-механических характеристик полимерной матрицы

Одним из важных методов контроля структуры полимеров является дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Термический анализ (калориметрия) – метод исследования физико-химических процессов, основанный на регистрации тепловых эффектов, сопровождающих превращения веществ в условиях программирования температуры. Этот метод позволяет фиксировать кривые нагревания (или охлаждения) исследуемого образца. В случае какого-либо фазового превращения первого рода в веществе (или смеси веществ) происходит выделение или поглощение теплоты и на кривой (термограмме) появляются характерные изменения [180].

Методом ДСК были определены температуры плавления ($T_{пл}$), энтальпия плавления ($\Delta H_{пл}$) и степень кристалличности ($\chi_{кр}$) исследуемых смесей в широком диапазоне составов. Теплофизические характеристики бинарных смесей ПЛА:ПЭНП приведены в **таблице 3**. Термограммы плавления образцов композиций ПЛА:ПЭНП приведены на **рисунке 7**.

Таблица 3 – Теплофизические параметры смесевых композиций полилактид-полиэтилен низкой плотности.

Состав композиций, мас. %	$T_c, ^\circ\text{C}$ $\pm 0,5 ^\circ\text{C}$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$ (ПЛА:ПЭНП) $\pm 0,5 ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл}, \text{Дж/г}$ (ПЛА:ПЭНП) $\pm 1 \text{ Дж/г}$	$\chi_{кр}, \%$ (ПЛА:ПЭНП) $\pm 2\%$
100ПЛА	57	165	42	45
90ПЛА:10ПЭНП	59	163:103	36:43	38:16
80ПЛА:20ПЭНП	61	164:104	37:49	40:17
70ПЛА:30ПЭНП	61	163:103	37:48	39:17
60ПЛА:40ПЭНП	59	163:104	39:51	42:18
50ПЛА:50ПЭНП	59	163:103	50:57	53:19
40ПЛА:60ПЭНП	61	162:103	51:44	54:17
30ПЛА:70ПЭНП	63	164:104	49:46	52:16
20ПЛА:80ПЭНП	63	163:103	40:54	43:18
10ПЛА:90ПЭНП	62	164:104	41:48	44:19
100ПЭНП	-	105	75	25

Из **таблицы 3** и **рисунка 7** установлено, что температура плавления полиэтилена низкой плотности и полилактида в смесях изменяется незначительно на 2-3 °С. При плавлении наблюдается два пика в области 103-105 и 162-165 °С, которые принадлежат ПЭНП и ПЛА соответственно, что говорит о гетерофазности исследуемых смесей. Температура стеклования ПЛА в композициях меняется всего на 2-3 °С в сравнении с 100 % ПЛА. В основном изменяются энтальпия плавления и, следовательно, степень кристалличности ($\chi_{кр}$) компонентов. Оба компонента смеси – кристаллизующие полимеры, что усложняет характер их взаимодействия на уровне макромолекул. Самые высокие величины степени кристалличности ПЛА выше на 7-8 %, по сравнению с чистым ПЛА, отмечаются в смесях с содержанием ПЛА 30-50 мас. %, что можно объяснить кристаллизацией ПЛА в расплаве ПЭНП, когда увеличивается молекулярная подвижность ПЛА. В свою очередь величина $\chi_{кр}$ ПЭНП в смесях уменьшается на 5-9 %, вероятно, из-за присутствия ПЛА [181-183].

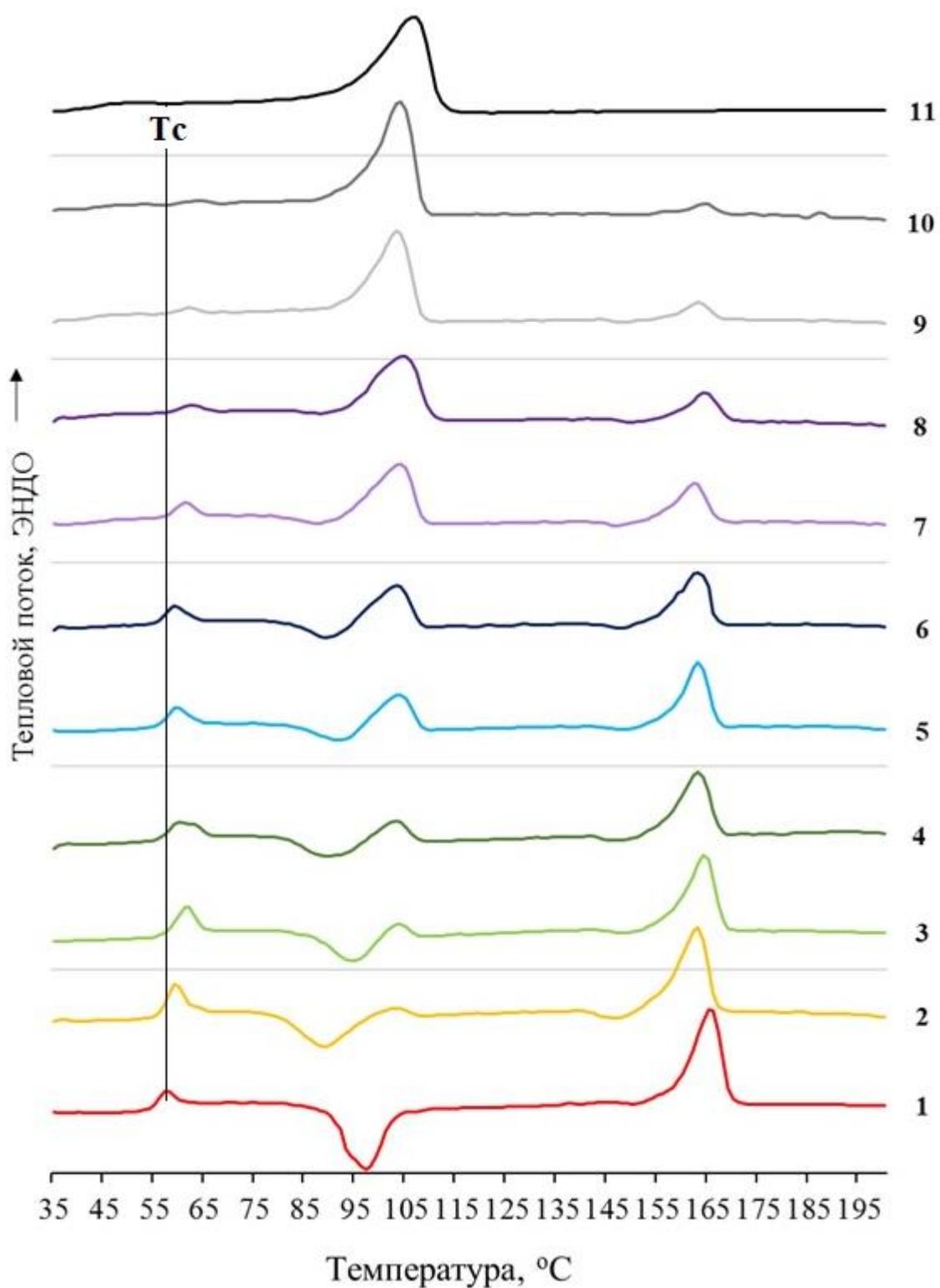


Рисунок 7 – Термограммы плавления ПЛА (1), ПЭНП (11) и двойных композиций ПЛА:ПЭНП с содержанием ПЛА – 90 (2), 80 (3), 70 (4), 60 (5), 50 (6), 40 (7), 30 (8), 20 (9), 10 (10) мас.%

На **рисунке 8** представлены микрофотографии сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для образцов ПЛА:ПЭНП. Видно, что морфология смесевых образцов значительно отличается от 100% ПЛА на рисунке 8. *а* представлен чистый ПЛА с характерной для него структурой: гладкой поверхностью, без пор и углублений [183].

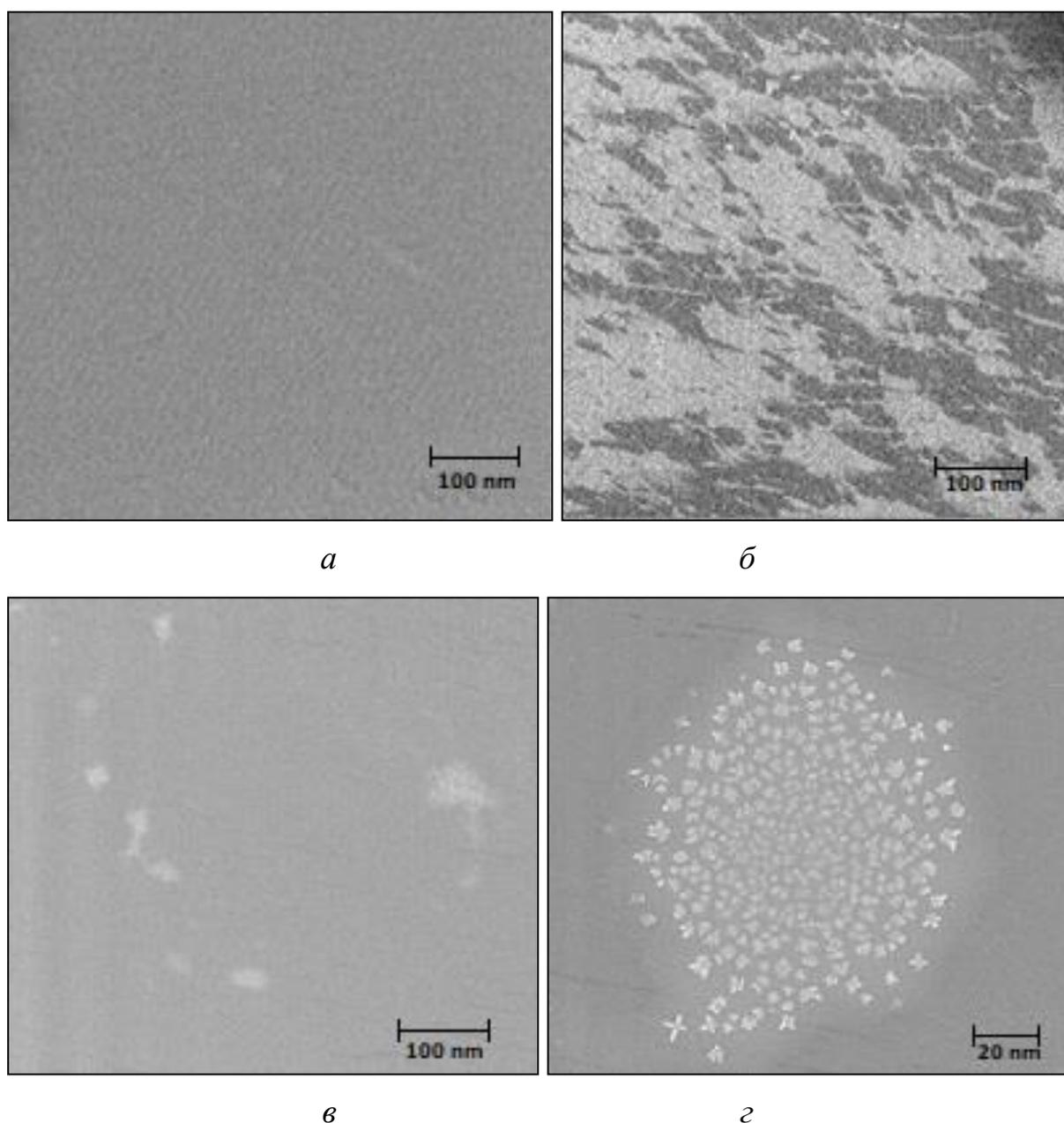


Рисунок 8 – Микрофотографии СЭМ смесевых пленок ПЛА:ПЭНП, мас. %:

а – 100:0 (увеличение 215х), *б* – 30:70% (увеличение 215х);
в – 70:30% (увеличение 215х); *г* – 70:30% (увеличение 3300х).

У смесевых композиций иная морфология. На микрофотографии образца, содержащего 30 мас. % ПЛА отчетливо наблюдается наличие несовместимости двух фаз, распределение фаз близко к равномерному, а какие-либо явные дефекты отсутствуют. При 70%-ном содержании ПЛА межфазная адгезия улучшается (**рисунок 8. в**), при этом заметны области кристаллических структур ПЛА размером 20 – 80 нм (**рисунок 8. з**) [183].

Следует отметить, отсутствие выраженных сферолитов в структуре ПЛА, что характерно для образцов, полученных из расплава. Так в работе [184] исследовались гранулы и пленочные образцы ПЛА методом рентгеноструктурной дифракции. Было показано, что на дифрактограммах образцов гранул ПЛА наблюдаются два узких интенсивных и два слабых дифракционных максимума, которые соответствуют α -формам кристаллитов (Угол дифракции $2\theta = 16,8$ град). На дифрактограммах пленок, полученных из расплава, отсутствуют четкие рефлексы кристаллической фазы, и наблюдается широкий дифракционный максимум, соответствующий, по-видимому, метастабильному состоянию кристаллитов ПЛА [184]. Также в этой работе [184] проводили отжиг пленок при $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 60 минут. После отжига отмечается появление интенсивных рефлексов – усовершенствование кристаллической фазы. Таким образом зафиксировать кристаллическую структуру ПЛА возможно или в исходном виде (гранулы), или после отжига, или при получении из раствора.

Важным свойством полимерного материала является его физико-механические характеристики. В процессе изучения механических свойств полимерных материалов возможно не только получить информацию о структуре, но и определить оптимальные эксплуатационные характеристики, которые позволят более точно определить область применения (**рисунок 9**).

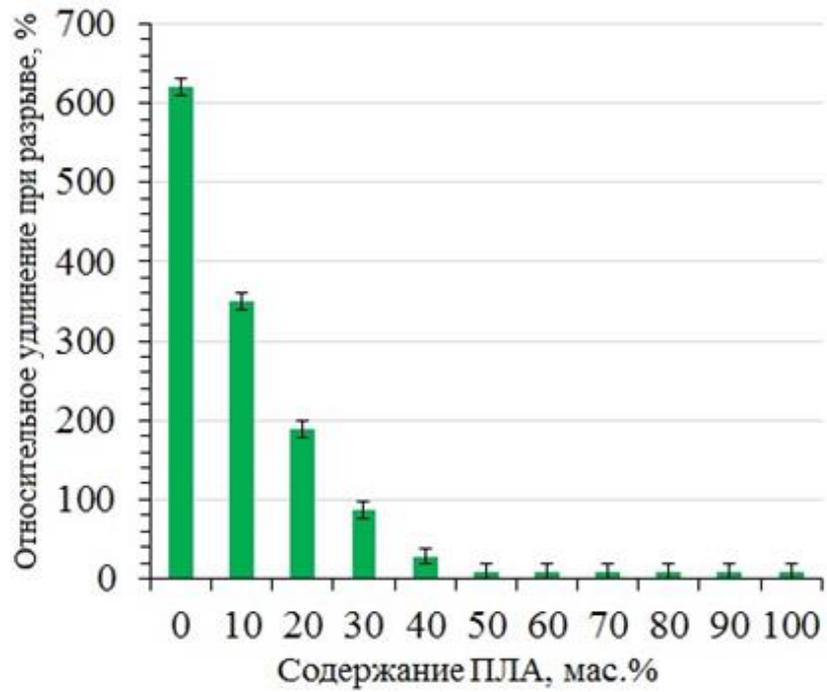
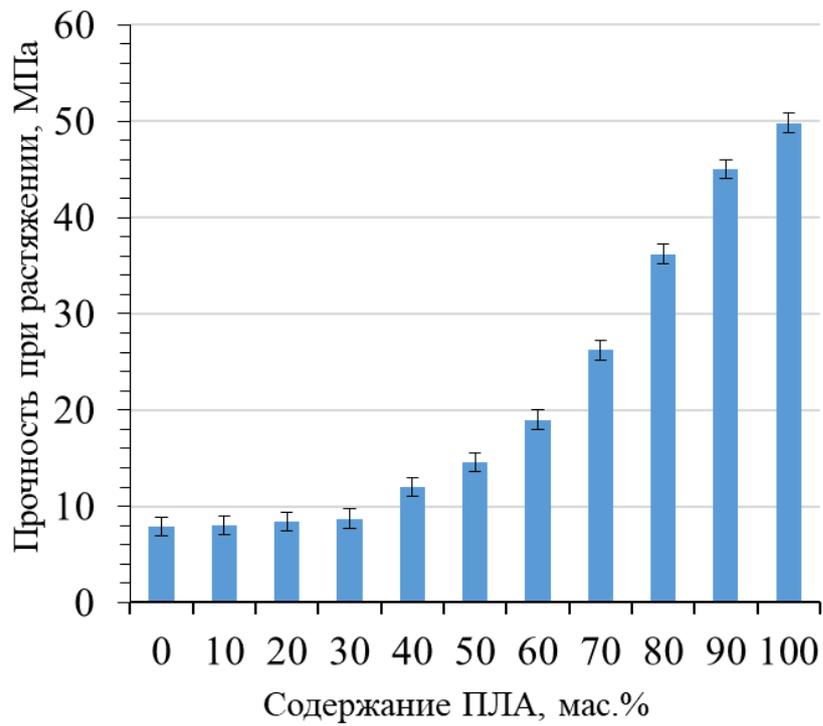
*a**б*

Рисунок 9 – Зависимость от содержания ПЛА в смесевых композициях ПЛА:ПЭНП относительного удлинения при разрыве (*a*) и прочности при растяжении (*б*).

Введение в полиэтилен жесткоцепного полимера, как правило, сопровождается снижением относительного удлинения [185, 186]. В данном случае наблюдается закономерность, согласно которой при увеличении процентного содержания ПЛА увеличивается прочность материала. Данный факт связан с достаточно высоким значением прочности при разрыве чистого ПЛА равно 56 – 63 Мпа [186].

Величины относительного удлинения (ε) (**рисунок 9.а**) и прочности при разрыве (σ) (**рисунок 9.б**) определяются преобладающей фазой. Относительное удлинение при разрыве образцов ПЛА:ПЭНП ниже, чем у чистого ПЭНП. Это неудивительно, поскольку у чистого ПЛА очень низкая величина ε [183].

Кристаллические полимеры под влиянием приложенного нагружения могут подвергаться деформациям, при растяжении образуется «шейка» — участок со значительным уменьшением поперечного сечения [187]. Температура влияет на процесс образования «шейки», это особенно важно для стеклообразных полимеров, так как если аморфная фаза в закристаллизованном полимере находится в стеклообразном состоянии, образования «шейки», как правило, не происходит, так как полимер разрушается хрупко без заметных деформаций [187]. К образованию «шейки» при растяжении способны не все кристаллические полимеры. В частности, при растяжении жесткоцепных кристаллических полимеров не образуется «шейка», к таким полимерам относится ПЛА. Необходимо отметить, что чистый ПЭНП деформировался с образованием слабо выраженной «шейки».

Зависимость модуля упругости от состава полимерной матрицы представлен на **рисунке 10**. Полученные результаты говорят об армировании композиций при введении ПЛА. Чем больше модуль упругости полимера, тем меньшая энергия необходима для необратимого разрушения полимера.

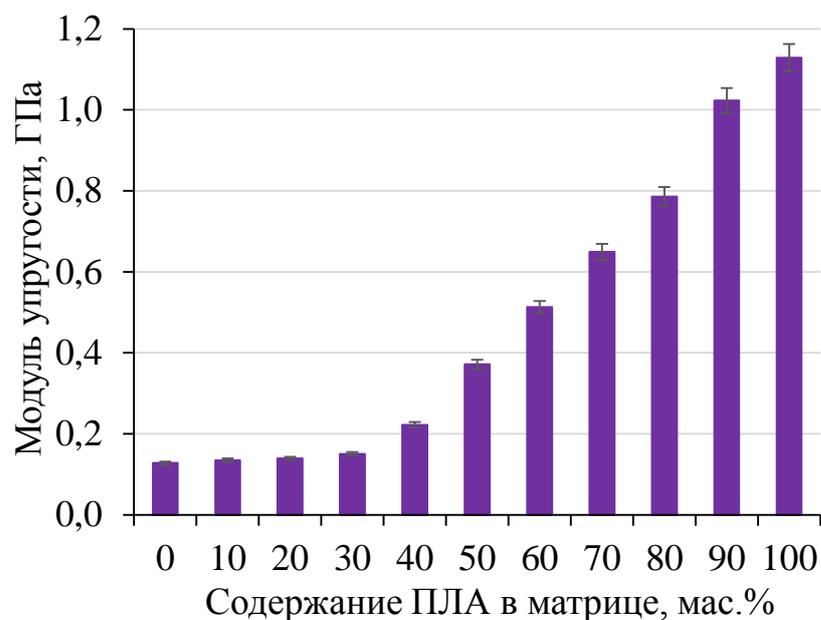


Рисунок 10 – Зависимость модуля упругости при растяжении от содержания ПЛА в полимерной матрице композиций.

В настоящее время большое внимание уделяется утилизации полимеров, на вторичную переработку отправляется не более 5% синтетических полимеров. В связи с этим разработка и исследование смесей с применением вторичных полимеров очень важно с точки зрения экологической ситуации в мире.

В данной работе состаренный полиэтилен использован как аналог вторично переработанного. Состаренный ПЭНП (ПЭНП_c) добавлялся в композиции с 30 мас. % ПЛА. При изучении ПЭНП_c установлено, что температура плавления состаренного ПЭНП повышается до 109 °С по сравнению с исходным ПЭНП (105 °С). Энтальпия плавления ПЭНП_c составляет 83 Дж/г, степень кристалличности 28 % (**рисунок 11**). Это свидетельствует о том, что происходит совершенствование кристаллической структуры. Однако, наряду с этим происходит изменение свойств.

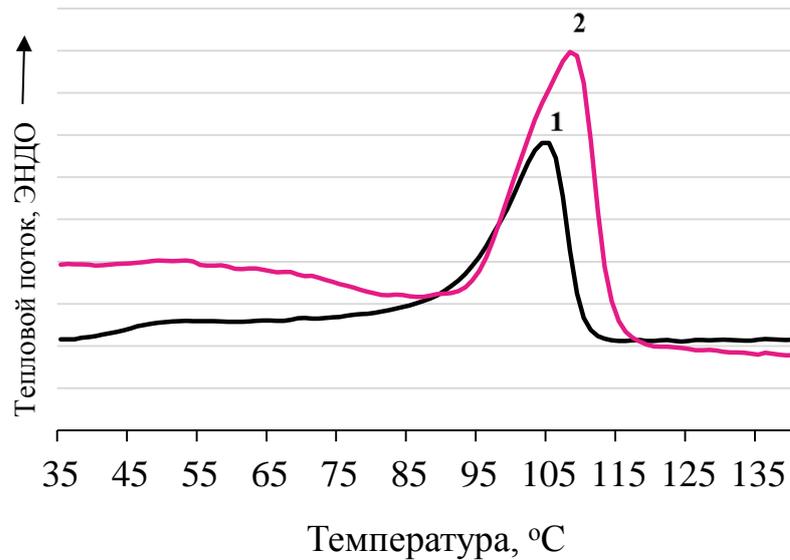


Рисунок 11 – Термограммы плавления ПЭНП (1), состаренный ПЭНП (2).

По физико-механическим показателям ПЭНП_с уступает исходному полиэтилену, так относительное удлинение при разрыве ПЭНП_с = 506 % (ПЭНП = 620 %), прочность при растяжении ПЭНП_с = 11,4 МПа (ПЭНП = 12 МПа) (**рисунок 12**). Необходимо отметить, что относительное удлинение при разрыве ПЭНП_с значительно снижается, а прочность при растяжении остается в допустимых пределах.

Вязкость для полимерных материалов является характеристикой, которая позволяет охарактеризовать материал и его реологические свойства. Определяется величиной показателя текучести расплава (ПТР). У исходного ПЭНП показатель текучести расплава составляет (ПТР) = 1,5-2,0 г/10 мин, у ПЭНП_с ПТР = 16-18 г/10 мин.

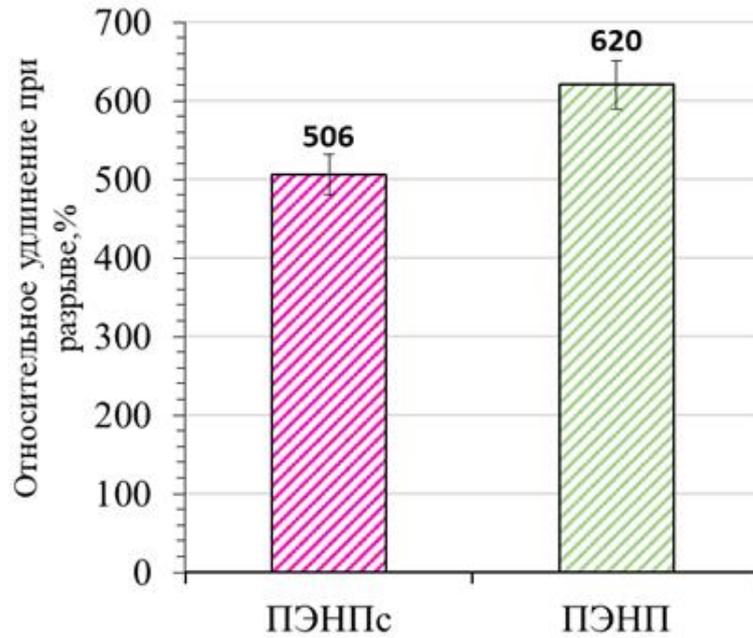
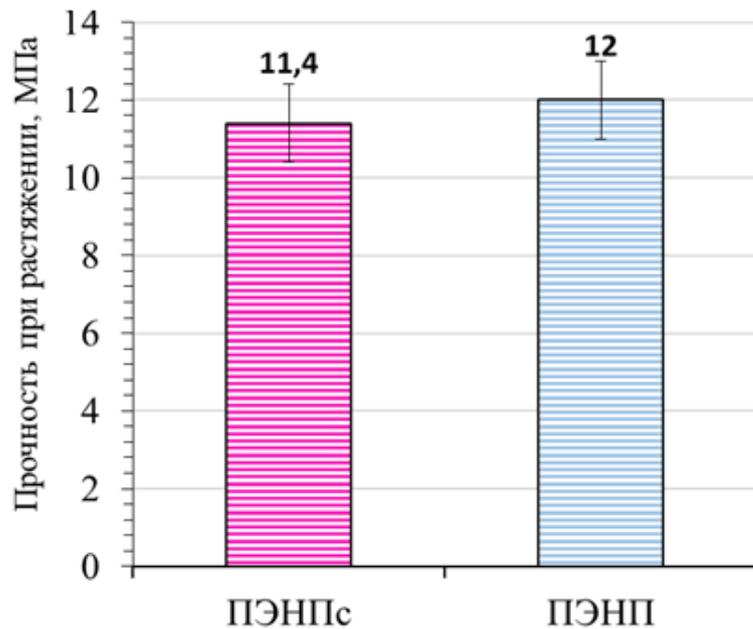
*a**б*

Рисунок 12 – Значения относительного удлинения при разрыве (*a*) и прочности при растяжении (*б*) состаренного ПЭНП и исходного ПЭНП.

С целью анализа изменений химического состава ПЭНП_с при его окислении сравнивали ИК-спектры исходного образца ПЭНП и после окисления при 90 °С в течение 250 часов (**рисунок 13**). Вследствие однозначности связи между

строением молекул и набором полос колебаний групп атомов в молекуле при определенных значениях волновых чисел в ИК-спектре широко используется для качественного и количественного анализа.

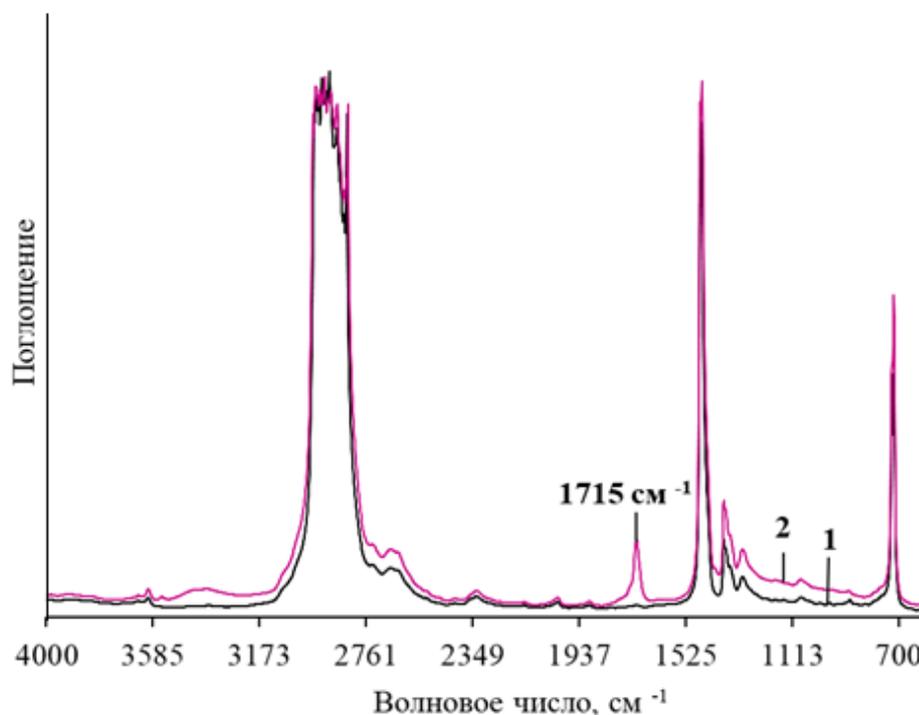


Рисунок 13 – ИК-спектры ПЭНП исходный (1) и состаренный ПЭНП (2).

В процессе окислительной деструкции полимерных материалов образуются карбонильные соединения. При изучении ИК-спектров полоса поглощения в области $1710...1715\text{ см}^{-1}$ является характерной для окисления, данная полоса, соответствующая валентным колебаниям карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ в предельных алифатических эфирах и карбоновых кислотах [165]. На **рисунке 13** видно значительное возрастание оптической плотности поглощения в области $1710...1715\text{ см}^{-1}$, что говорит об окислении ПЭНП.

Теплофизические характеристики тройных композиций ПЛА:ПЭНП:ПЭНП_c приведены в **таблице 4**. За основу бралась композиция 30ПЛА:70ПЭНП как наиболее перспективная и сохраняющая свои эксплуатационные свойства на уровне, необходимом для дальнейшего переработки композиций.

Таблица 4 – Теплофизические характеристики тройных композиций ПЛА:ПЭНП:ПЭНП_с

Состав композиций, мас. %	$T_c, ^\circ\text{C}$ $\pm 0,5 ^\circ\text{C}$	$T_{nl}, ^\circ\text{C}$ (ПЛА:ПЭНП) $\pm 0,5 ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{nl}, \text{Дж/г}$ (ПЛА:ПЭНП) $\pm 1 \text{ Дж/г}$	$\chi_{кр}, \%$ (ПЛА:ПЭНП) $\pm 2\%$
30ПЛА:70ПЭНП	63	164:104	49:46	52:16
30 ПЛА: 60 ПЭНП:10 ПЭНП _с	63	165:104	47:46	50:16
30 ПЛА: 50 ПЭНП: 20 ПЭНП _с	60	165:104	44:49	47:17
30 ПЛА: 40 ПЭНП: 30 ПЭНП _с	62	165:104	41:47	45:16
30 ПЛА: 30 ПЭНП: 40 ПЭНП _с	60	164:104	37:56	40:19
30 ПЛА: 20 ПЭНП: 50 ПЭНП _с	61	164:103	38:60	41:20

Из **таблицы 4** видно, что наличие состаренного ПЭНП практически не влияет на T_{nl} полилактида и полиэтилена. При увеличении содержания ПЭНП_с степень кристалличности полиэтилена снижается на 5-7 % относительно 100 % ПЭНП. Величина $\chi_{кр}$ ПЛА увеличивается при наличии 10 мас. % состаренной фракции полиэтилена, которая, возможно, выступает в роли пластификатора, но при добавлении 20, 30 мас. % ПЭНП_с данного эффекта не наблюдается и $\chi_{кр}$ стремится к величине чистого ПЛА. При содержании 40 и 50 мас. % ПЭНП_с степень кристалличности ПЛА снижается на 10%, что можно объяснить изменением структуры смеси и условий кристаллизации ПЛА [176].

В полиэтилене при старении происходит не только накопление кислородосодержащих групп, но и снижение физико-механических характеристик, которые не восстанавливаются после вторичной переработки состаренной полиолефиновой пленки [188]. Далее были исследованы прочностные характеристики тройных смесевых композиций (**рисунок 14**).

На **рисунке 14.а** представлена зависимость относительного удлинения (ε) от содержания ПЭНП_с. Видно, что ε возрастает с увеличением содержания ПЭНП_с в смеси, но при содержании 40, 50 мас. % ПЭНП_с резко снижается. Возможно, данный факт связан с пластифицирующим эффектом, который появляется при добавлении ПЭНП_с в количестве от 10 до 30 мас. %. Относительное удлинение композиций с ПЭНП_с несколько ниже, чем величина ε композиции без него. Прочность при растяжении (**рисунок 14.б**) практически не изменяется от содержания ПЭНП_с [186].

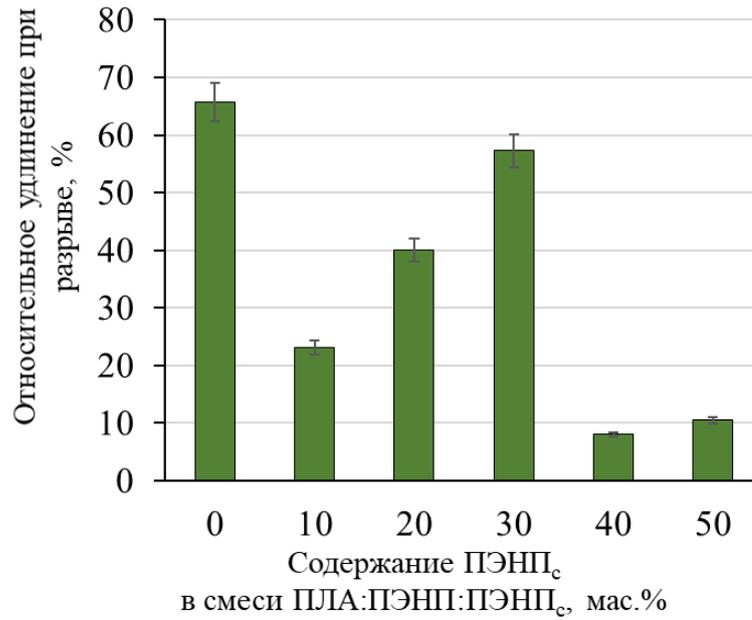
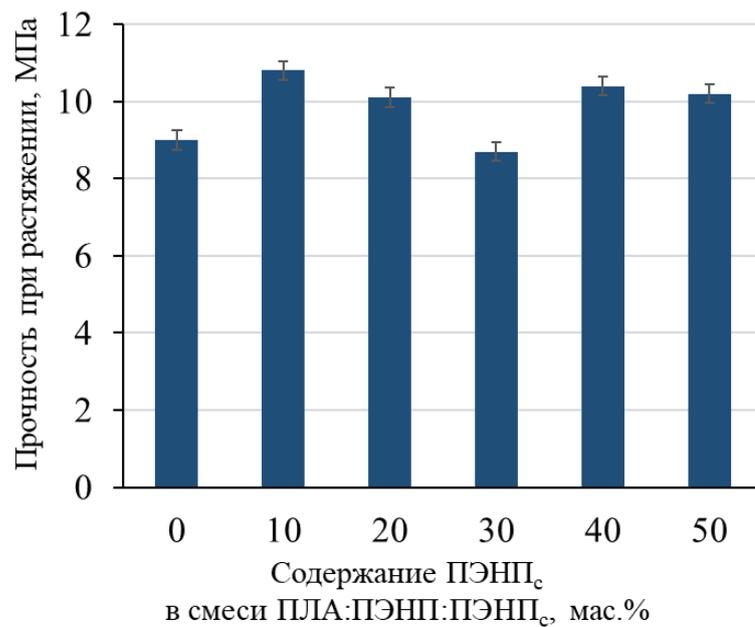
*a**б*

Рисунок 14 – Зависимость величины относительного удлинения при разрыве (*a*) и прочности при растяжении (*б*) от содержания состаренной фракции полиэтилена (ПЭНП_с).

На основании полученных данных было решено для дальнейших исследований использовать смеси с ПЭНП_с до 30 мас. %, поскольку, в таких смесях сохраняются необходимые теплофизические и механические свойства материала.

3.1.2. Изучение структурно-динамических свойств аморфной фазы полимерной матрицы

Исследование аморфной фазы ПЛА и ПЭНП в смесевых композициях различного состава проводилось методом ЭПР-спектроскопии с применением парамагнитного зонда. Сегментальную подвижность в аморфных областях композиций оценивали по скорости вращения радикала-зонда (время корреляции) и форме ЭПР-спектров радикала в образцах [189, 190]. В работе использовался нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (**рисунок 15**).

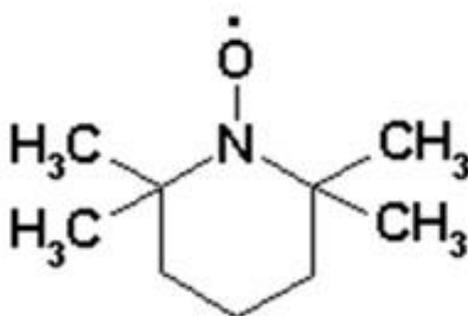
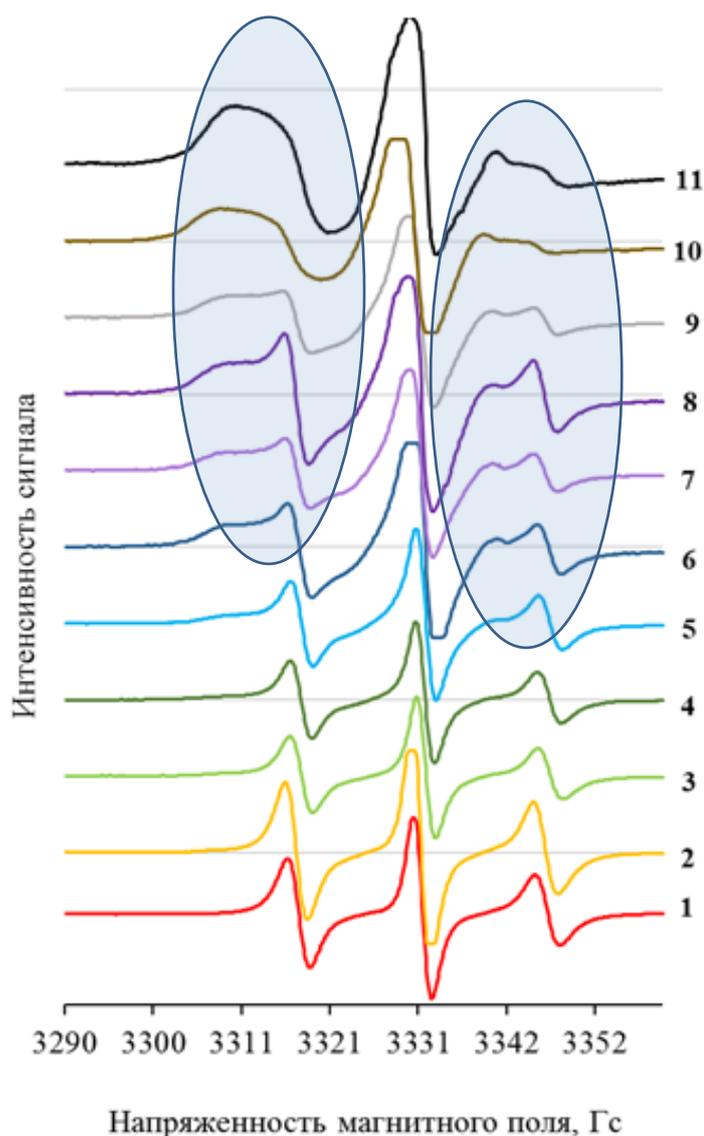


Рисунок 15 – Стабильный нитроксильный радикал (ТЕМПО-1).

Взаимодействия спинов электронов или других парамагнитных частиц может повлиять на уширение линий ЭПР. При изучении ЭПР могут применяться парамагнитные частицы, которые нековалентно связаны с молекулами. Изменение ЭПР-спектра спиновых зондов дает информацию о состоянии окружающих его молекул.

На **рисунке 16** представлены ЭПР-спектры бинарных смесей ПЛА:ПЭНП. Для композиций с содержанием ПЛА свыше 50 мас %. наблюдается изменение формы триплетов.



и

Рисунок 16 – ЭПР-спектры нитроксильного радикала-зонда двойных композиций ПЛА:ПЭНП с содержанием ПЭНП 100 (1), 90 (2), 80 (3), 70 (4), 60 (5), 50 (6), 40 (7), 30 (8), 20 (9), 10 (10), 0 (11) мас.%.

Согласно экспериментальным данным ЭПР, произведён расчёт времени корреляции (τ_c) для композиций различных составов (таблица 5). Время корреляции вращения радикала-зонда в ПЛА гораздо больше, чем в ПЭНП, что свидетельствует о снижении сегментальной подвижности аморфной части ПЛА. Вследствие низкой сегментальной подвижности, для стеклообразных полимеров характерна термодинамическая неравновесность и соответственно неравновесность структуры, сохраняющаяся длительное время. Наблюдаемые

закономерности можно объяснить с позиции неомогенности аморфной фазы ПЛА, в то время как в ПЭНП аморфная фаза имеет однородную структуру [190].

Путем разложения экспериментальных ЭПР-спектров на быструю и медленную составляющие вращательного движения радикала-зонда определены соотношения их долей и время корреляции составляющих (**рисунок 17**) [190].

Таблица 5 – Время корреляции нитроксил-радикала ТЕМПО-1 и доля радикала в более плотных (медленная компонента) и менее плотных (быстрая компонента) аморфных областях композиций ПЛА:ПЭНП.

Содержание ПЛА в матрице, мас. %	Время корреляции, $\times 10^{-10} \text{ с}^{-1}$	ПЛА/ПЭНП
		Соотношение медленной/быстрой компонент спектра, $\times 10^{-10} \text{ с}^{-1}$
100	56,2	97,8 / 4,3 ¹⁰
90	44,3	77 / 7,2
80	11,6	68,3 / 4,2
70	7,9	78 / 3,6
60	7,8	60,5 / 2,8
50	7,5	53 / 2,6
40	4,6	-
30	4,2	-
20	4,2	-
10	4,2	-
0	4,5	-

Примечание: Точность определения метода – 7%.

Установлено, что при уменьшении содержания ПЛА в матрице происходит ускорение вращения радикала, а также в композициях выявлено уменьшение доли медленной составляющей. Для композиций с содержанием состаренного ПЭНП в количестве 10, 20, 30 мас. % время корреляции составляет 4,6; 4,7; 5,1 $\times 10^{-10} \text{ с}^{-1}$ соответственно, что немного выше исходного значения в образце 30ПЛА:70ПЭНП.

На основе данных, полученных различными методами, можно сделать вывод, что, несмотря на гетерофазность композиций, происходит взаимное влияние компонентов. Связано это, скорее всего, с образованием граничного слоя,

где присутствуют локальные сегментальные взаимодействия между макромолекулами ПЛА и ПЭНП. Характер таких взаимодействий осложняется кристаллизацией всех компонентов смеси. Наблюдается немонотонное изменение степени кристалличности компонентов в зависимости от состава смеси.

С увеличением ПЛА составляющей увеличивается время корреляции, т. е. снижается сегментальная подвижность аморфной фазы, что влияет на процесс кристаллизации, и следовательно, на теплофизические характеристики смесевых композиций. Физико-механические характеристики определяется преобладающей фазой, что характерно для гетерофазных гетерогенных полимерных смесей.

Введение в смесь 30ПЛА:70ПЭНП состаренного ПЭНП в количестве до 30 мас. % не ухудшает физико-механические характеристики и незначительно увеличивает жесткость аморфной фазы ПЭНП.

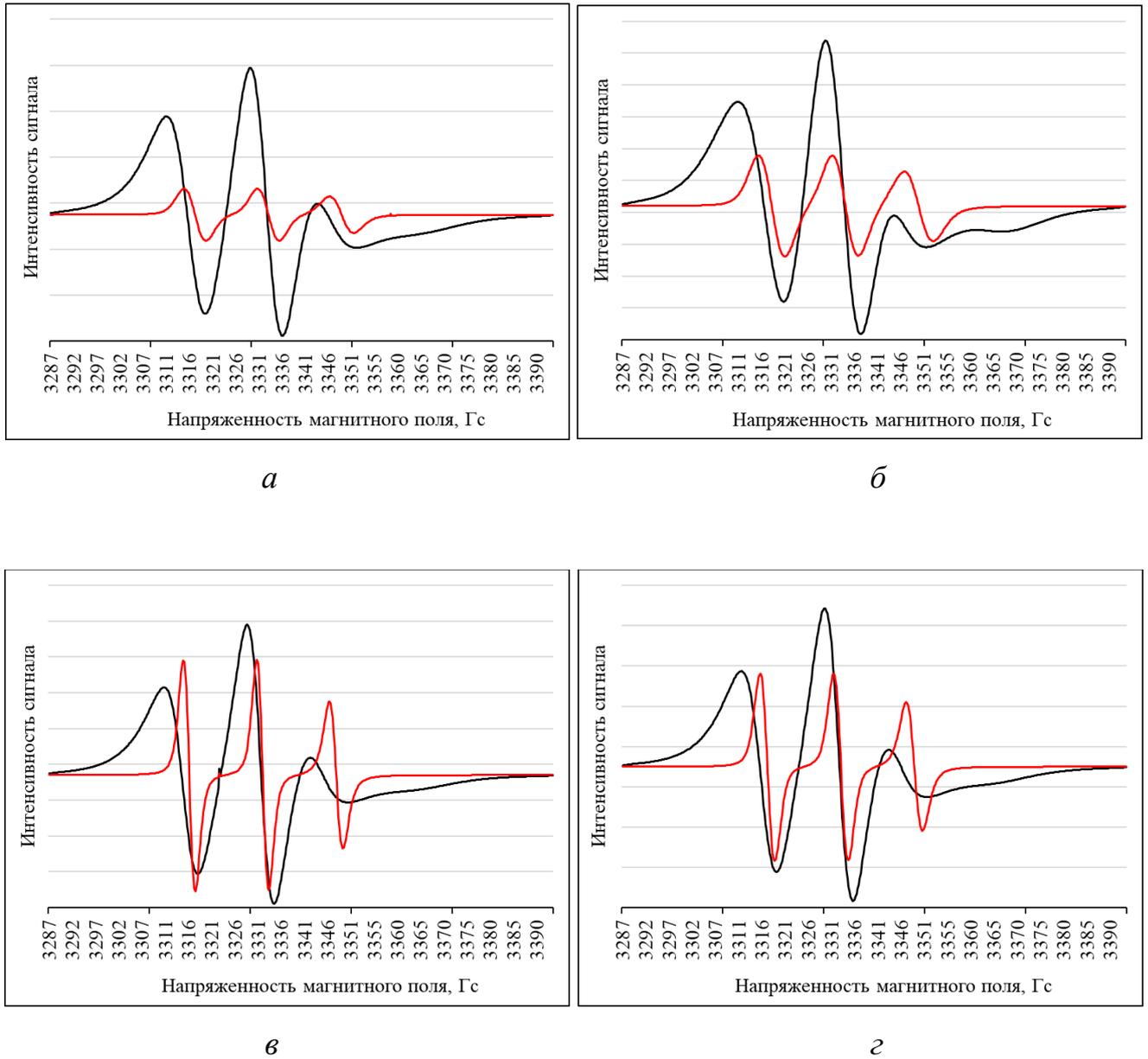


Рисунок 17 – Соотношение быстрой (красный) и медленной (черный) составляющей смесей в ПЛА:ПЭНП: *а* – 100, *б* – 80:20, *в* – 70:30, *г* – 50:50.

3.2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КИСЛОРОДА, ТЕМПЕРАТУРЫ И УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ДЕСТРУКЦИЮ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИЛАКТИД / ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ И ПОЛИЛАКТИД / ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ / СОСТАРЕННЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН

3.2.1 Кинетика термического окисления

Процессы разрушения молекул полимеров сильно ускоряются в присутствии кислорода. Термоокисление представляет собой одновременное действие температуры и кислорода. Скорость термоокислительного распада полимеров обычно выше скорости их термического распада. Процессы термоокисления полимеров и в особенности смесей полимеров очень сложны по химической природе, поэтому изучение их активно проводится и в настоящее время [12, 186, 191-193].

Основная роль в цепных реакциях окисления принадлежит пероксидным и гидропероксидным соединениям, которые образуются на первых стадиях окисления, но данные соединения являются неустойчивыми, поэтому, они быстро распадаются на свободные радикалы и дают начало новым цепям окислительных реакций.

В целом процесс окисления зависит от величины константы скорости реакции продолжения цепи (k_2) и концентрации пероксидных радикалов. Соответствующие гидропероксиды являются первичными продуктами окисления, дальнейший распад которых приводит к различным кислородсодержащим веществам и часто сопровождается разрывом углеродной цепи.

Процесс окисления по радикальному механизму протекает по следующей схеме (формулы 7 - 13) [186, 194]:

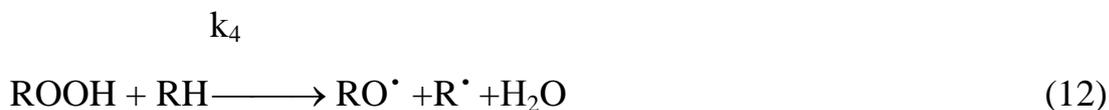
Зарождение кинетической цепи окисления:



Продолжение кинетической цепи:



Разветвление кинетической цепи:

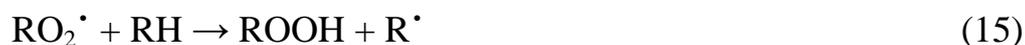


Обрыв цепи:



Поскольку ПЛА малопроницаем для кислорода, у него достаточно высокая степень кристалличности, то высоких скоростей реакции по уравнениям (9) и (10) не наблюдается [186].

Необходимо отметить, что при T окисления до 200 °С цепная реакция окисления почти всегда развивается по схеме [182]:

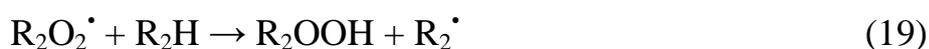
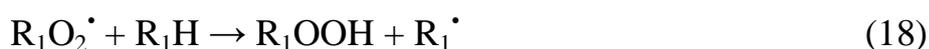


Разветвление цепей происходит при распаде гидроперекисей, чаще всего это не индивидуальные вещества, а фрагменты макромолекул, содержащие гидроперекисные группы, наряду с другими группами, возникшими в полимере в результате его окисления [182]: $ROOH \rightarrow R^\cdot + \text{неактивные продукты}$

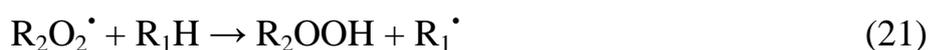
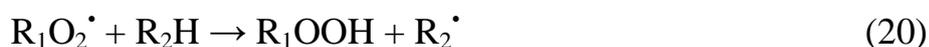
Обрыв цепи происходит в результате рекомбинации или диспропорционирования радикалов R^\cdot , RO_2^\cdot . Наряду с этим в окисляющемся полимере протекает большое число побочных реакций, различных для разных классов полимеров [182].

В бинарных системах существует зависимость скорости окисления от состава композиции. Есть несколько причин влияющих на процесс окисления. Во-первых, известно, что кристалличность полимеров оказывает влияние на процесс окисления [182]. Кристаллиты могут выступать в роли «ловушек» радикалов и, тем самым, снижать скорость термоокисления. У исследуемого ПЛА $\chi_{кр}$ 40%, что приблизительно в 2 раза больше, чем $\chi_{кр}$ ПЭНП, поэтому фактор кристалличности отрицать нельзя [182].

Во-вторых, если протекает процесс соокисления компонентов смеси, то схема процесса выглядит так:

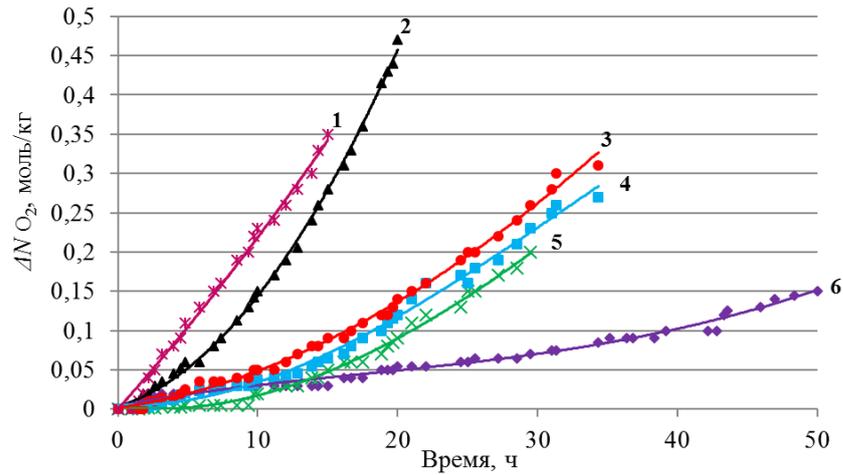


а также перекрестные реакции продолжения цепи:

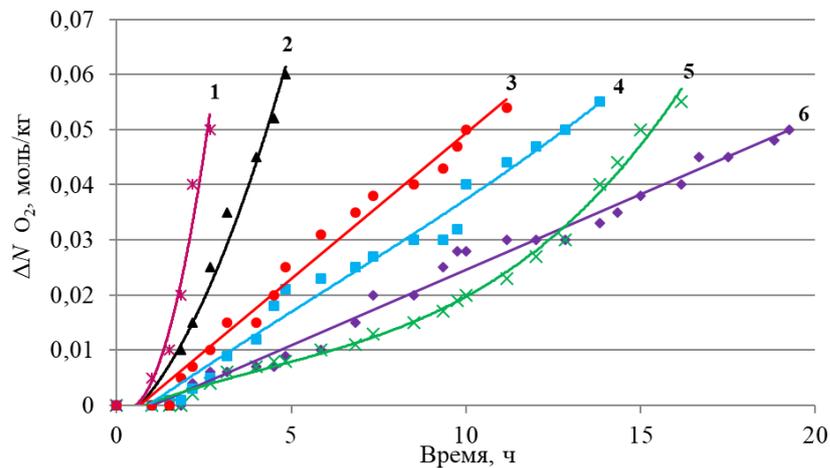


Аналогичным образом перекрестные реакции участвуют в разветвлении цепи и обрыве. Роль таких реакций состоит в том, что введение одного компонента в другой увеличивает или уменьшает скорость цепной реакции в смеси по сравнению с индивидуальной скоростью.

В процессе изучения кинетики термического окисления полимеров при 110 °С и давлении кислорода 300 мм рт ст было выявлено, что ПЛА имеет низкую степень поглощения кислорода по сравнению с чистым ПЭНП. На **рисунке 18** приведены кинетические кривые поглощения кислорода чистых ПЭНП_с, ПЭНП, ПЛА и их смесей 30ПЛА:70ПЭНП, 50ПЛА:50ПЭНП, 70ПЛА:30ПЭНП. Видно, что ПЭНП окисляется в этих условиях значительно быстрее, чем ПЛА [186,194].



а



б

Рисунок 18 – Кинетические кривые окисления (*а*), начальные этапы окисления (*б*) композиций ПЛА:ПЭНП (1 - ПЭНП_с, 2 - ПЭНП, 3 - 30ПЛА:70ПЭНП, 4 - 50ПЛА:50ПЭНП, 5 - 70ПЛА:30ПЭНП, 6- ПЛА) при температуре 110 °С и давлении кислорода 300 мм рт. ст.

Из **рисунка 19** видно, что добавление ПЭНП_c значительно ускоряет начало реакции окисления исследуемых полимерных смесей. Так, в смеси 30ПЛА:70ПЭНП для поглощения 0,125 моль/кг кислорода необходимо 21 час, при добавлении в композицию 10 мас. % ПЭНП_c смесь поглощает 0,125 моль/кг за 12 часов, а при 30 мас. % ПЭНП_c время поглощения до той же глубины сокращается до 9,5 часов. В перспективе композиции содержащие ПЭНП_c можно использовать для снижения потребления полиэтилена [186].

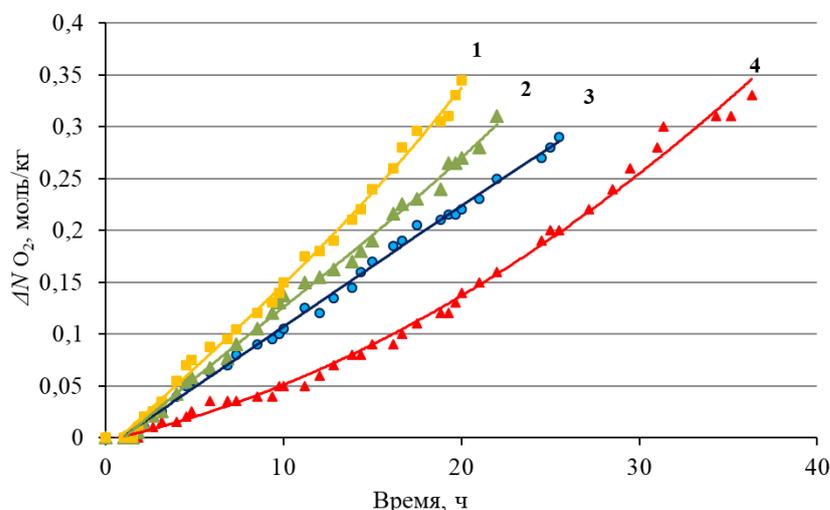
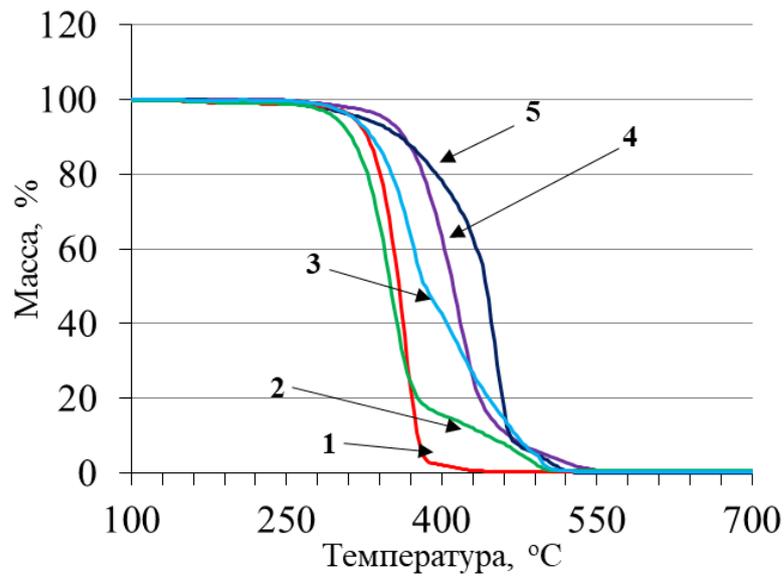
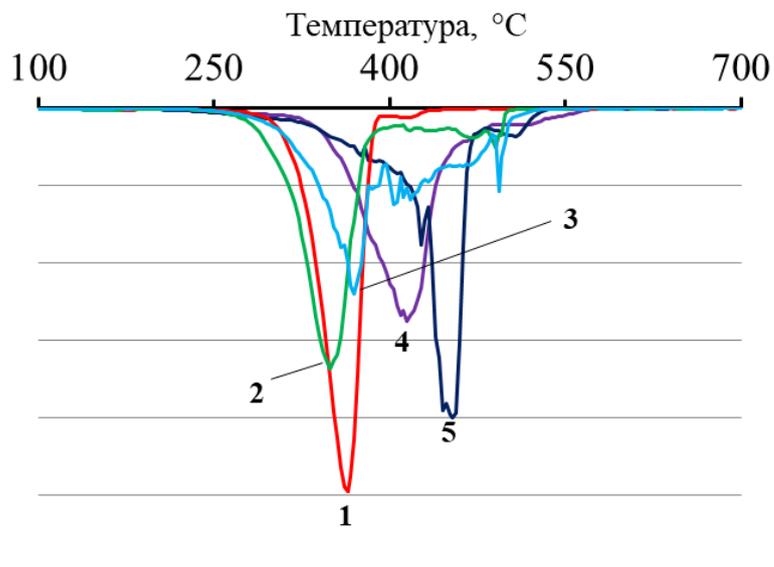


Рисунок 19 – Кинетические кривые окисления композиций ПЛА:ПЭНП:ПЭНП_c (1 – 30ПЛА:40ПЭНП:30 ПЭНП_c, 2 – 30ПЛА:50ПЭНП:20 ПЭНП_c, 3 – 30ПЛА:60ПЭНП:10 ПЭНП_c, 4 – 30ПЛА:70ПЭНП) при температуре 110 °С и давлении кислорода 300 мм рт. ст.

Следует отметить, что ПЭНП_c окисляется быстрее исходного полиэтилена, хотя по данным ДСК температура плавления у него выше, чем у 100 % ПЭНП. Вышеуказанный факт подтверждается методом термогравиметрического анализа (ТГА) (**рисунок 20**).



a



б

Рисунок 20 – Кривые ТГА (*a*) и пики деструкции (*б*) композиций ПЛА:ПЭНП различного состава: **1** – 100ПЛА, **2** – 70ПЛА:30ПЭНП, **3** – 30ПЛА:70ПЭНП, **4** – 100ПЭНП, **5** – 100ПЭНП_c.

Несмотря на то, что по данным ТГА (**рисунка 20**) ПЭНП_c имеет более высокую температуру стойкости, он ускоряет процесс окисления. Возможно количество накопленных радикалов, наличие поврежденных цепей позволяет ПЭНП_c значительно сократить время начала окисления, даже в сравнении с

исходным ПЭНП. В результате исследования композиций ПЛА:ПЭНП методом ТГА было установлено, что в интервале 50–270 °С для всех композиций практически не наблюдается потери массы. Температура деструкции ПЭНП_c превышает все композиции и составляет 450 °С, у исходного ПЭНП – 414 °С. Температура деструкции для ПЛА составляет 364 °С, таким образом он менее термически стоек, чем ПЭНП.

По наклону кинетических кривых были определены скорости окисления на начальных участках кинетических кривых [dN_{O_2}/dt]. Полученная зависимость представлена на **рисунке 21**. Отмечается рост скорости окисления при увеличении содержания ПЭНП, но общая скорость окисления падает со снижением температуры [182,186].

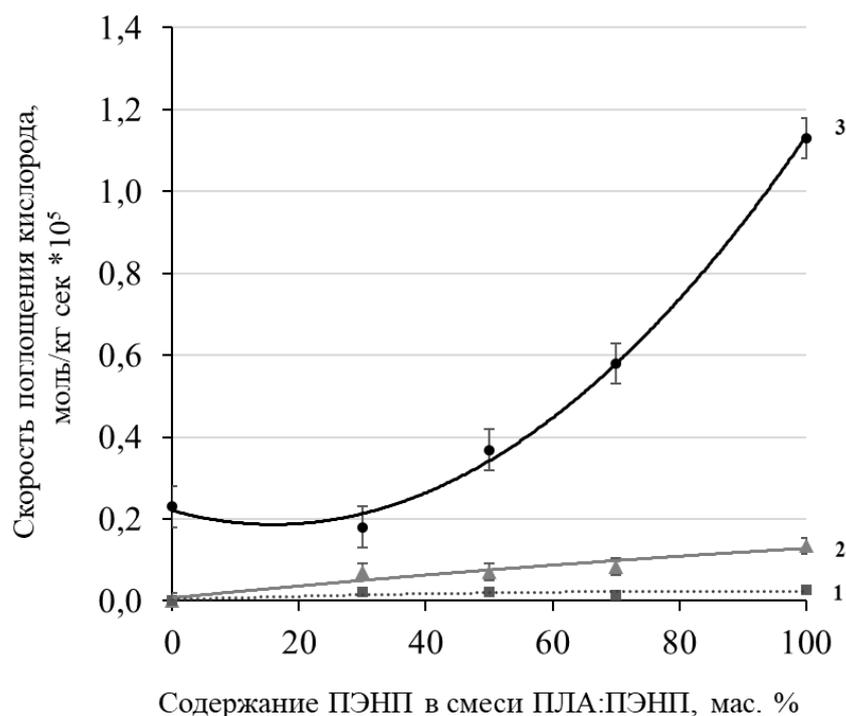


Рисунок 21 – Зависимость скорости окисления смесей ПЛА:ПЭНП от содержания ПЭНП после: **1** – 80 °С, **2** – 90 °С, **3** – 110 °С (давление кислорода 300 мм рт ст).

Такая же тенденция сохраняется при проведении эксперимента при 80 и 90 °С. Время начала окисления для композиций повышается по мере понижения температуры (**рисунк 22**). Так, например, для композиции

30ПЛА:70ПЭНП для поглощения 0,2 моль/кг кислорода понадобилось 25 часов при температуре 110 °С, при 90 °С такое же количество кислорода поглотилось за 74 часа, а при 80 °С за 144 часа. Необходимо отметить, что в смеси с содержанием 30 мас. % ПЭНП_c (30ПЛА:40ПЭНП:30ПЭНП_c) снижается время, за которое поглощается 0,2 моль/кг кислорода по сравнению с исходной композицией (30ПЛА:70ПЭНП) (таблица 6) [182].

Таблица 6 – Время поглощения образцами 0,2 моль/кг кислорода при различных температурах.

Состав образцов, мас. %	Время поглощения 0,2 моль/кг O ₂ при различных температурах, час		
	80 °С	90 °С	110 °С
30ПЛА:70ПЭНП	144	74	25
30ПЛА:40ПЭНП:30ПЭНП _c	100	44	13

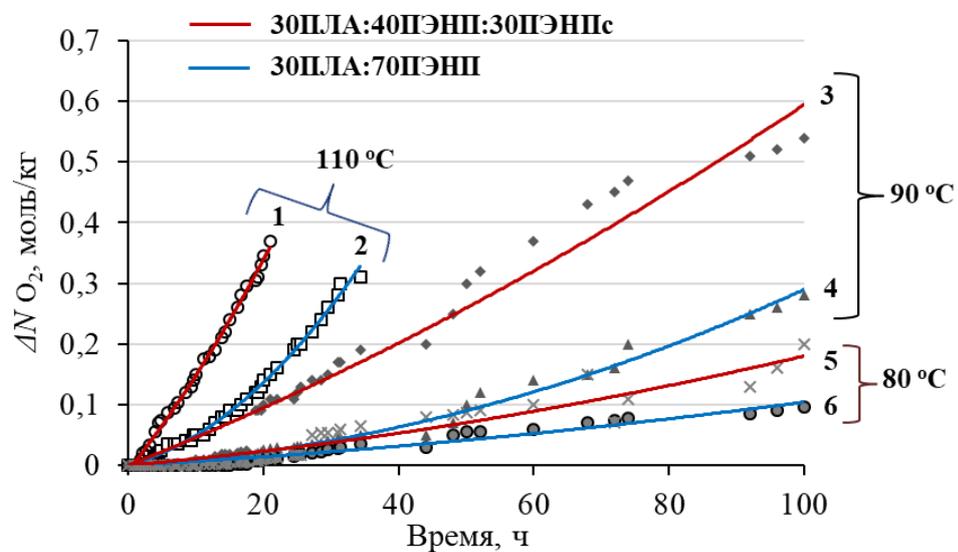


Рисунок 22 – Кинетические кривые окисления композиций ПЛА:ПЭНП: после 110 °С (1 – 30ПЛА:40ПЭНП:30ПЭНП_c, 2 - 30ПЛА:70ПЭНП), 90 °С (3 – 30ПЛА:40ПЭНП:30ПЭНП_c, 4 - 30ПЛА:70ПЭНП), 80 °С (5 – 30ПЛА:40ПЭНП:30ПЭНП_c, 6 - 30ПЛА:70ПЭНП).

Для количественной оценки процесса термического окисления была рассчитана эффективная энергия активации ($E_a^{\text{эф}}$) (таблица 7). При повышении температуры увеличивается кинетическая энергия молекул исходных веществ, соответственно уменьшается количество энергии, необходимой для доведения молекул до активного состояния. Кинетические кривые имеют периоды индукции ($\tau_{\text{инд}}$). За $\tau_{\text{инд}}$ принято время, соответствующее переходу от медленной стадии окисления к быстрой, и определяется как отрезок, отсекаемый на оси t линейной анаморфозой кинетической кривой, представленной в координатах $\Delta N^{0,5}_{\text{O}_2-t}$. [12].

$$k = k_0 e^{-E/RT}, \quad (22)$$

где E - параметр, показывающий, какой минимальной энергией (в расчете на 1 моль) должны обладать реагирующие частицы, чтобы вступить в реакцию. Параметр k_0 называется предэкспоненциальным множителем. Также, как и E_a в случае одностадийных реакций он имеет простой физический смысл (зависит от реакции) или же является эмпирическим параметром в случае сложных. Для рассматриваемой реакции применимо уравнение Аррениуса, затем по наклону кривой определяется энергия активации [12].

Таблица 7 – Эффективная энергия активации ($E_a^{\text{эф}}$) процесса термоокислительной деструкции исследуемых двойных и тройных композиций.

Состав композиций, мас. %	$E_a^{\text{эф}}$, кДж/моль
100ПЛА	120,7±1,1
70ПЛА:30ПЭНП	77,8±1,5
50ПЛА:50ПЭНП	66,9±1,7
30ПЛА:70ПЭНП	69,6±1,3
100ПЭНП	103,3±1,7
100ПЭНП _с	75,5±1,4
30ПЛА:60ПЭНП: 10ПЭНП _с	64,7±1,3
30ПЛА:50ПЭНП: 20ПЭНП _с	63,2±1,8
30ПЛА:40ПЭНП: 30ПЭНП _с	62,5±1,6

Эффективная энергия активации ($E_a^{\text{эф}}$) термического окисления чистых полимеров составляет 120,7, 103,3 и 75,5 кДж/моль для ПЛА, ПЭНП и ПЭНП_c соответственно. В композициях ПЛА:ПЭНП значение $E_a^{\text{эф}}$ меняется в зависимости от содержания ПЛА в смеси, так для композиции с 70 мас. % ПЛА $E_a^{\text{эф}} = 77,8$ кДж/моль, а для смеси 50:50 $E_a^{\text{эф}} = 66,9$ кДж/моль. Эффективная энергия активации композиций ниже, чем 100 % полимеров, что свидетельствует о более интенсивном процессе окисления и может быть связано с вкладом в данный процесс каждого компонента.

Одной из характеристик реакционной способности является параметр окисляемости $\frac{k_2}{\sqrt{k_6}}$, где k_2 – константа скорости продолжения цепи, k_6 – константа скорости обрыва цепи. В данной работе рассчитывалась эффективная величина $\frac{k_2}{\sqrt{k_6}}$ с учетом обоих компонентов смеси.

Для того чтобы сравнить реакционную способность образцов, были получены зависимости количества поглощения кислорода в координатах уравнения (23) от времени окисления. Этот параметр «b» определяют по величине наклона линейной анаморфозы кривой поглощения кислорода на стадии процесса содержания O_2 до 1 моль/кг в координатах $\Delta N_{O_2}^{0,5} = f(t)$. Величина «b» связана соотношением констант скоростей отдельных стадий процесса окисления следующим образом [195, 196]:

$$\Delta N_{O_2}^{0,5} = b(t - t_0) = (\alpha \sigma k_2^2 k_4 [RH]^3)^{0,5} \times (t - t_0) / (8k_6)^{0,5} \quad (23)$$

где t_0 – отрезок, отсекаемый линейной анаморфозой по оси времени;

$\Delta N_{O_2}^{0,5}$ – изменение количества поглощенного кислорода на начальной стадии процесса окисления, на котором скорость окисления лимитируется скоростью накопления гидропероксида, а концентрация мономерных звеньев $[RH]$ остается неизменной;

k_2, k_6 – константы скорости продолжения и обрыва цепи, соответственно;

k_4 – константа скорости распада гидропероксида;

α – выход гидропероксида на моль поглощенного кислорода;

σ – вероятность вырожденного разветвления кинетических цепей окисления.

Чем выше значение данного отношения, тем выше реакционная способность. При расчете эффективной величины $\frac{k_2}{\sqrt{k_6}}$ при 80 °С наблюдается прямая зависимость от состава: чем больше ПЛА в матрице, тем ниже величина $(\frac{k_2}{\sqrt{k_6}})_{эф}$. С повышением температуры и содержанием ПЭНП в смесях значение $(\frac{k_2}{\sqrt{k_6}})_{эф}$ увеличивается (**таблица 8**).

Таблица 8 – Отношение $(\frac{k_2}{\sqrt{k_6}})_{эф}$ – константы скорости продолжения цепи (k_2) к константе скорости обрыва цепи (k_6) окисления.

Состав композиций, мас. %	$(\frac{k_2}{\sqrt{k_6}})_{эф}$		
	80 °С	90 °С	110 °С
100ПЛА	$4,1 \times 10^{-4} \pm 0,5$	$30,5 \times 10^{-4} \pm 2,5$	$82,0 \times 10^{-4} \pm 4,6$
70ПЛА:30ПЭНП	$10,2 \times 10^{-4} \pm 0,9$	$29,8 \times 10^{-4} \pm 2,5$	$139,0 \times 10^{-4} \pm 5,3$
50ПЛА:50ПЭНП	$12,5 \times 10^{-4} \pm 0,8$	$30,8 \times 10^{-4} \pm 2,3$	$185,5 \times 10^{-4} \pm 5,5$
30ПЛА:70ПЭНП	$13,4 \times 10^{-4} \pm 0,3$	$38,1 \times 10^{-4} \pm 3,1$	$189,3 \times 10^{-4} \pm 6,4$
100ПЭНП	$15,4 \times 10^{-4} \pm 0,7$	$41,9 \times 10^{-4} \pm 2,6$	$291,7 \times 10^{-4} \pm 6,5$
100ПЭНП _с	$18,5 \times 10^{-4} \pm 0,6$	$51,7 \times 10^{-4} \pm 2,8$	$300,5 \times 10^{-4} \pm 6,7$
30ПЛА:60ПЭНП: 10ПЭНП _с	$16,5 \times 10^{-4} \pm 0,7$	$36,8 \times 10^{-4} \pm 1,8$	$192,7 \times 10^{-4} \pm 5,6$
30ПЛА:50ПЭНП: 20ПЭНП _с	$16,7 \times 10^{-4} \pm 0,5$	$39,4 \times 10^{-4} \pm 2,5$	$216,1 \times 10^{-4} \pm 6,6$
30ПЛА:40ПЭНП: 30ПЭНП _с	$17,2 \times 10^{-4} \pm 0,4$	$46,6 \times 10^{-4} \pm 2,7$	$240,9 \times 10^{-4} \pm 6,5$

Необходимо отметить, что при температуре 90 °С прослеживается другая тенденция. Значение $(\frac{k_2}{\sqrt{k_6}})_{эф}$ меняется незначительно от состава смеси, только при добавлении ПЭНП свыше 50 мас.% значение соотношения увеличивается. Данный факт может быть связан тем, что при температуре 90 °С или близкой к ней происходит процесс холодной кристаллизации ПЛА. В связи с этим происходят изменения в структуре ПЛА, что влияет на величину $(\frac{k_2}{\sqrt{k_6}})_{эф}$. Данный

факт определенно представляет интерес и требует дальнейшего глубокого исследования.

Добавление третьего компонента – состаренного полиэтилена низкой плотности –повышает реакционную способность смесей и ускоряет процесс термоокислительной деструкции материала.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (**таблица 9**) были получены термограммы плавления до и после термоокисления при разных температурах (**рисунок 23-25**). На рисунке 22 после термоокисления ПЛА при 110 °С видно, что у ПЛА смещается пик стеклования с 58 до 65 °С, а при 90 °С T_c полилактида оказывается равной 71 °С и исчезает пик кристаллизации в области 96-98 °С. Температура плавления увеличивается, но не так значительно, как T_c , а на 3 °С [182].

В других композициях (**рисунок 25**) также отмечается исчезновение пика стеклования и кристаллизации ПЛА, температура плавления ПЛА и ПЭНП увеличивается на 3-4 °С. Что касается чистого ПЭНП и ПЭНП_с, хотя их $T_{пл}$ практически не меняется, но наблюдается уширение формы пика плавления, что указывает на возможное появление дефектов в кристаллитах и изменения в структуре по сравнению с исходным образцом.

Таким образом, в процессе термоокисления у ПЛА сначала происходит достройка надмолекулярной структуры, а затем он включается в процесс окисления. Для образцов, содержащих 30 мас. % ПЛА с ПЭНП_с и без него, смещение температур на термограммах ДСК аналогично образцу состава 50ПЛА:50ПЭНП [182].

Таблица 9 – Результаты исследования теплофизических параметров двойных и тройных композиций после термоокисления при различных температурах.

Состав композиций, мас. %	$T_{см}, °C ± 0,5 °C$ (ПЛА:ПЭНП)				$T_{пл}, °C ± 0,5 °C$ (ПЛА:ПЭНП)				$\chi_{кр}, \% ± 2\%$ (ПЛА:ПЭНП)			
	Исх.	После термоокисления			Исх.	После термоокисления			Исх.	После термоокисления		
		80 °C	90 °C	110 °C		80 °C	90 °C	110 °C		80 °C	90 °C	110 °C
100ПЛА	57	71	71	65	163	167	167	165	45	38	20	25
70ПЛА:30ПЭНП	60	70	70	68	163:103	165:106	164:107	165:105	39:17	38:19	24:14	25:37
50ПЛА:50ПЭНП	59	69	70	66	164:103	164:107	165:109	165:104	53:19	31:20	23:17	27:22
30ПЛА:70ПЭНП	63	-	-	-	164:104	163:108	164:107	166:106	52:18	34:22	24:14	27:17
100ПЭНП	-	-	-	-	105	106	107	107	25	15	15	16
100ПЭНП _с	-	-	-	-	109	110	110	111	26	20	19	21
30ПЛА:60ПЭНП:10ПЭНП _с	63	58	-	-	165:104	167:109	168:109	167:108	50:14	31:16	22:18	20:15
30ПЛА:50ПЭНП:20ПЭНП _с	50	57	59	59	165:104	162:109	168:110	168:108	47:14	36:16	25:20	25:16
30ПЛА:40ПЭНП:30ПЭНП _с	63	-	-	-	164:104	164:107	164:109	166:104	45:16	36:17	26:17	28:15

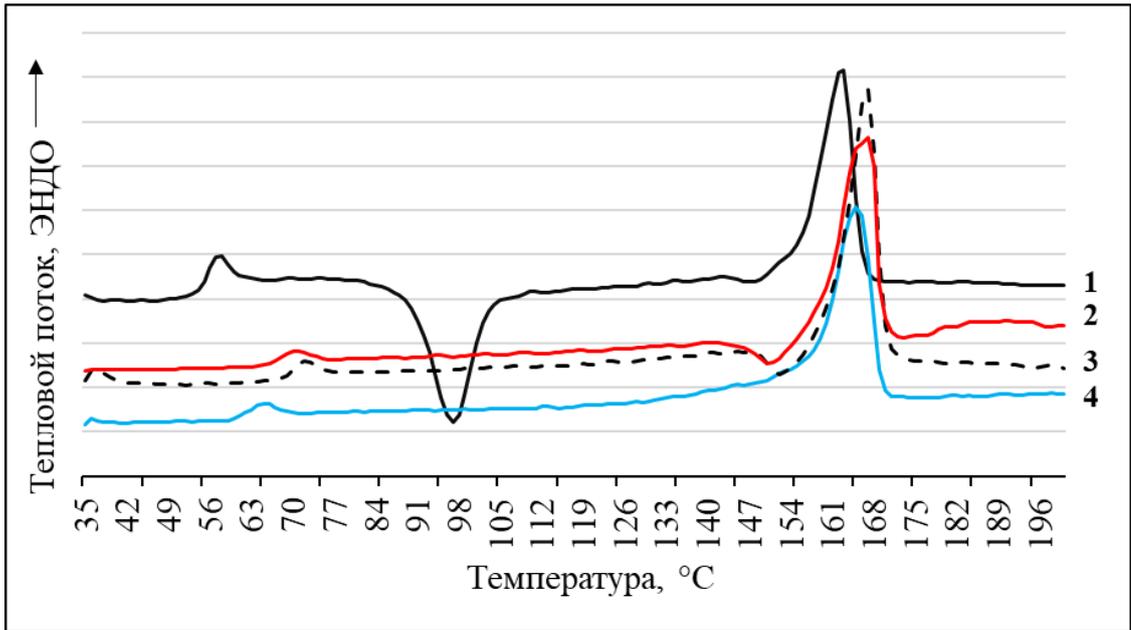
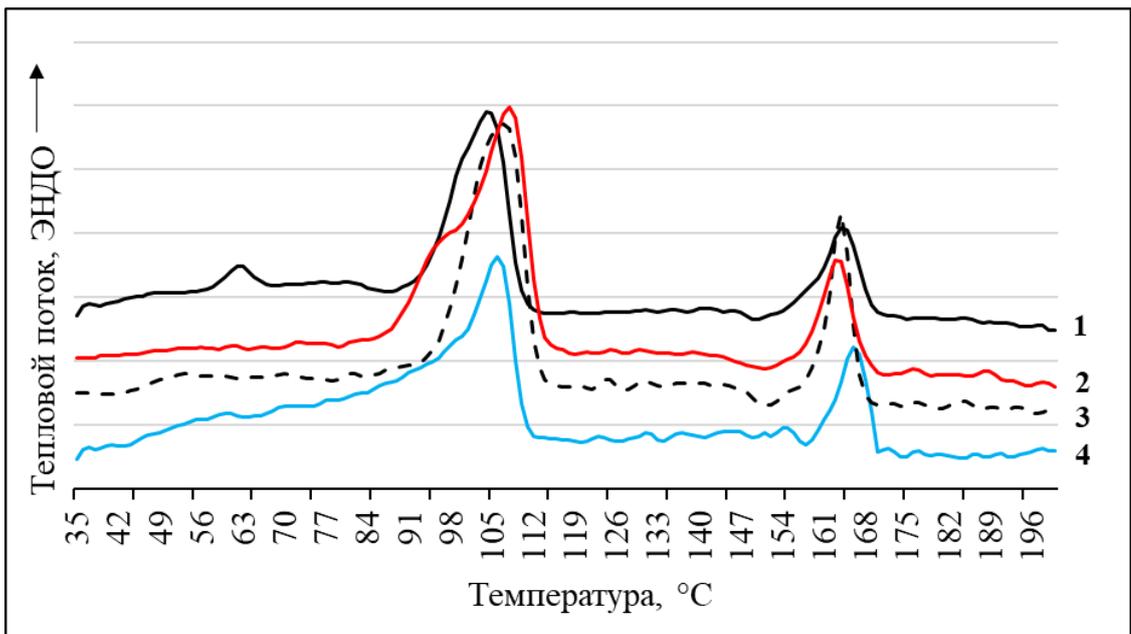
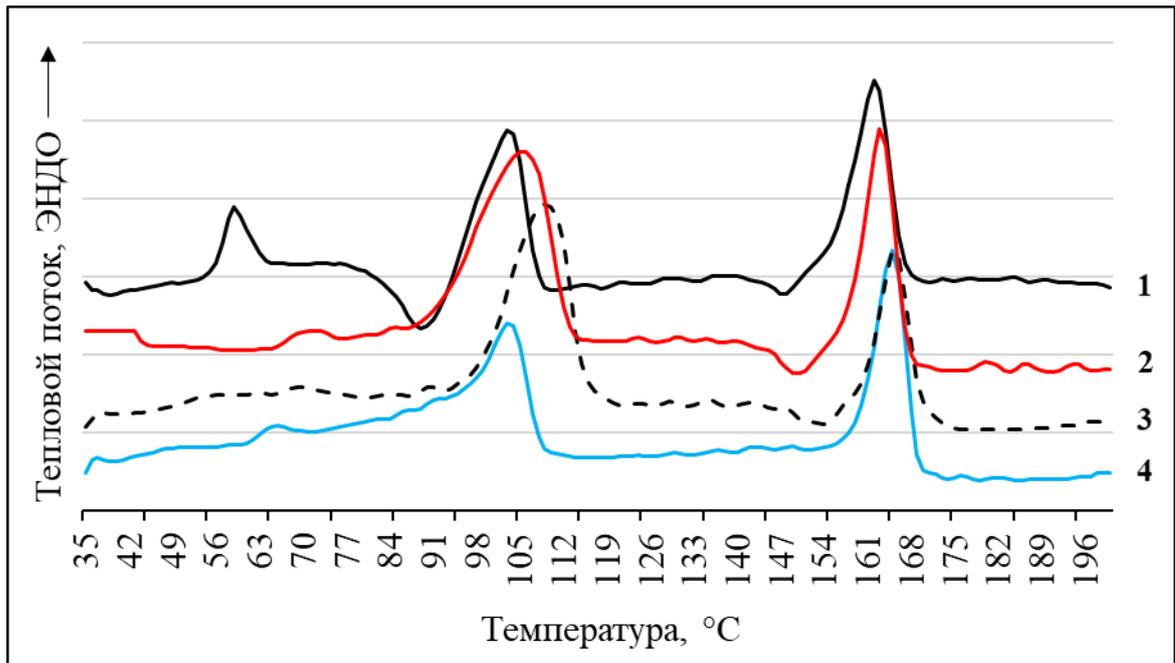
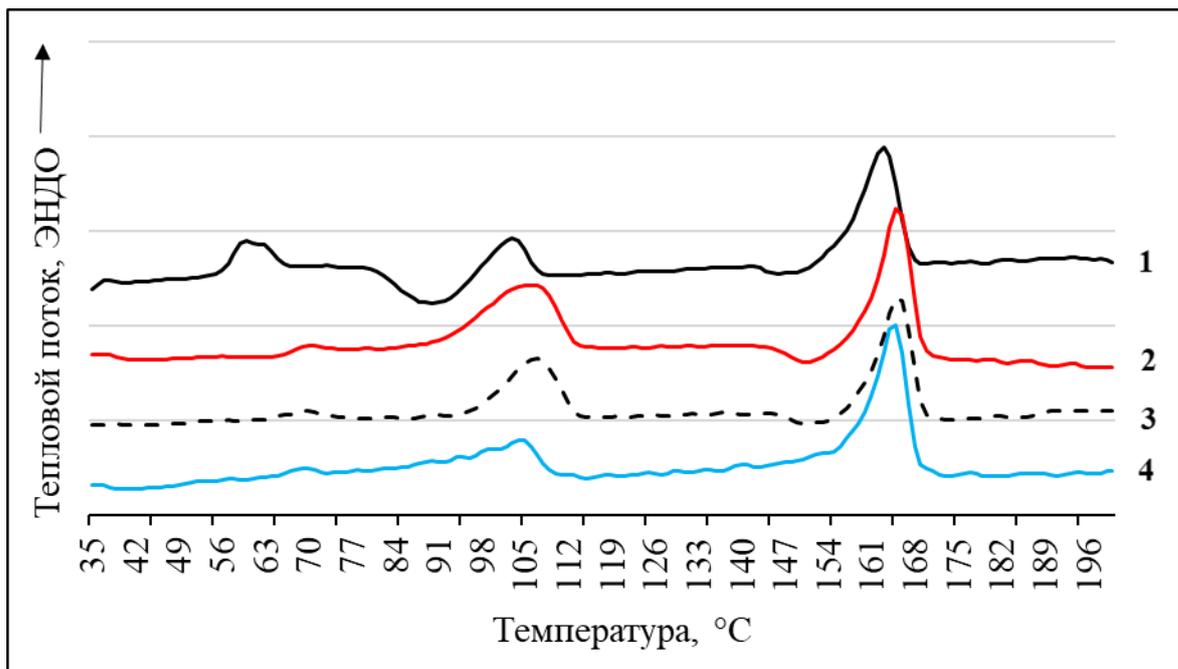
**100ПЛА****30ПЛА:70ПЭНП**

Рисунок 23 – Термограммы смесей ПЛА:ПЭНП до и после термоокисления (1 -исходная, 2 – после 80 °С, 3 – после 90 °С, 4 – после 110 °С).

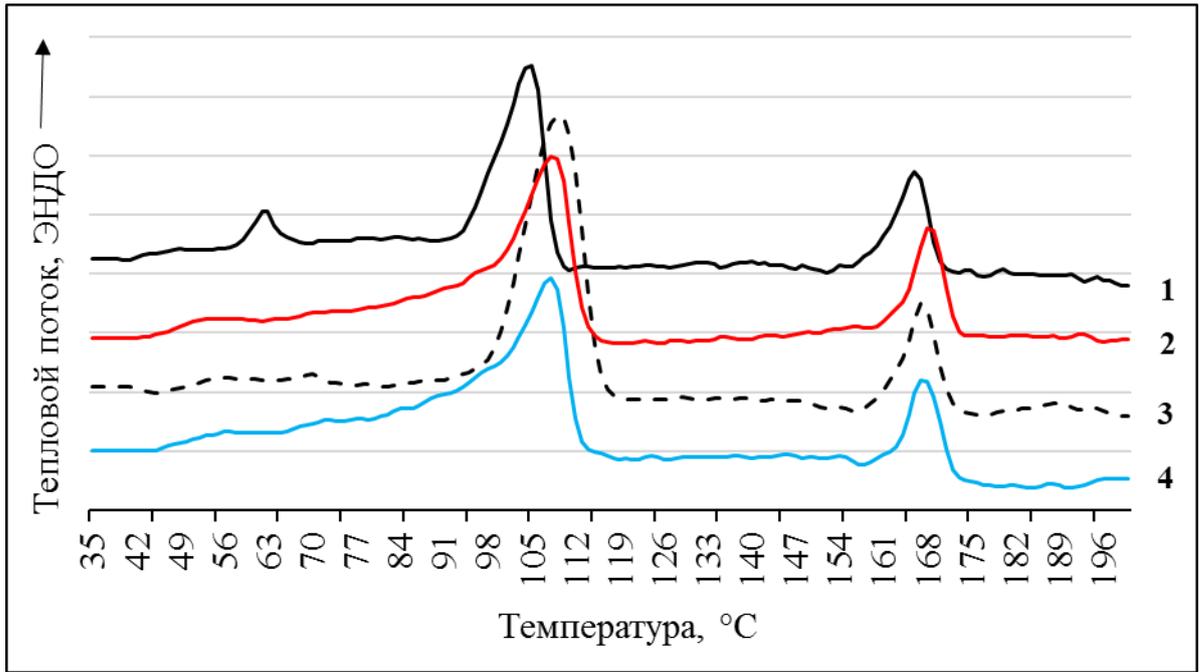


50ПЛА:50ПЭНП

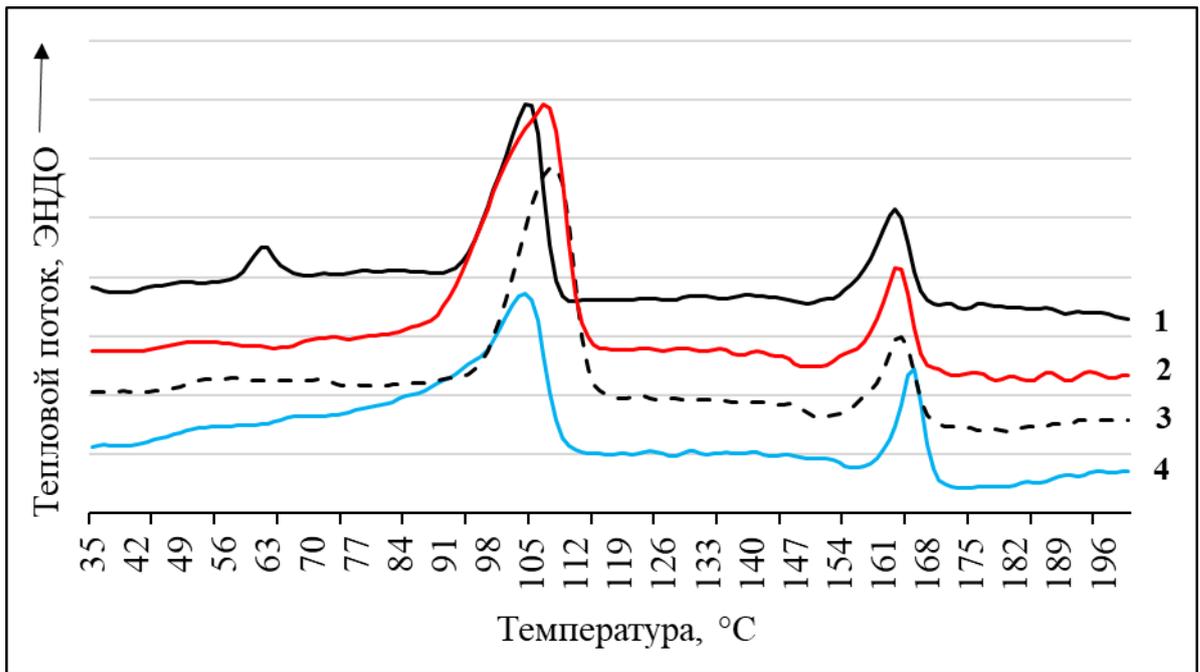


70ПЛА:30ПЭНП

Рисунок 24 – Термограммы смесей ПЛА:ПЭНП до и после термоокисления
(1 -исходная, 2 – после 80 °С, 3 – после 90 °С, 4 – после 110 °С)



30ПЛА:60ПЭНП:10ПЭНП_c



30ПЛА:40ПЭНП:30ПЭНП_c

Рисунок 25 – Термограммы смесей ПЛА:ПЭНП до и после термоокисления (1 -исходная, 2 – после 80 °С, 3 – после 90 °С, 4 – после 110 °С).

В результате проведенных исследований по термическому окислению при 80, 90 и 110 °С можно утверждать, что реакционная способность ПЛА гораздо ниже, чем ПЭНП, а в композициях значение эффективной величины $\frac{k_2}{\sqrt{k_6}}$ повышается с увеличением содержания ПЭНП. Введение ПЭНП, ускоряет процесс окисления вне зависимости от температуры исследования.

В процессе контроля теплофизических характеристик методом ДСК определено, что после термоокисления происходит исчезновение пика холодной кристаллизации ПЛА, и во многих образцах температура стеклования либо исчезает, либо переходит в область более высоких температур.

Расчет $E_a^{\text{эф}}$ показал, что чистые полимеры (ПЛА и ПЭНП) имеют более высокие значения энергии активации по сравнению со смесевыми композициями. В смесях это может быть связано с образованием межфазного слоя и тем самым время начала окисления уменьшается.

3.2.2 Фотодеструкция

Фотодеструкция полимеров происходит под влиянием лучей света, способных поглощаться полимером. Самая активная часть УФ-спектра не достигает поверхности земли, но излучение в диапазоне 270 – 400 нм оказывает действие на все живое и неживое, поэтому часто исследователи используют источники ультрафиолета с длинами волн из вышеуказанного интервала [197-199].

Поглощающими центрами чаще всего являются карбонильные и другие кислородсодержащие группы. В присутствии кислорода свет инициирует цепную окислительную реакцию, образуются свободные радикалы и далее процесс протекает по радикальному механизму, подобно процессу термоокислительной деструкции. При фотоокислении резко увеличивается число СО-групп в полимере. Часто происходит выделение легко летучих продуктов. В результате фотоокисления резко падают механические характеристики [190]. Для определения устойчивости полимеров к действию УФ-облучения в работах [175, 200] использовали полосу поглощения карбонильных групп в области 1720 см^{-1} (кетонные группы) [201]. Автором работы [202] установлено, что выход групп ОН в 30–40 раз меньше выхода групп С=О. Поэтому скорость образования и концентрацию групп С=О можно использовать, по мнению автора, в качестве меры скорости и глубины деструкции полимера соответственно [201].

В данной работе исследованы структура и свойства полилактида и смесевых композиций на его основе в ходе воздействия УФ-излучения $\lambda=254$ и 365 нм. Основные результаты исследований представлены при использовании $\lambda=254$ нм, так как по анализу литературных источников данная длина волны используется в качестве ускоренного метода испытаний.

Несмотря на то, что метод инфракрасной спектроскопии является старейшим методом исследования полимеров, тем не менее, он не потерял своего значения и в современных исследованиях. ИК-спектры полимеров имеют большой набор полос поглощения, отвечающий колебаниям почти всех функциональных групп. С помощью ИК-спектроскопии проводили контроль структуры смесей ПЛА:ПЭНП. После воздействия ультрафиолета заметно, что интенсивность характеристических полос поглощения ПЛА меняется, что говорит о протекании процесса разрушения полимера.

На **рисунках 26, 27** представлен вид ИК-спектра исходного ПЛА и после 50 часов УФ-облучения. Колебания различных связей ПЛА уже изучены и описаны в литературе [202, 203]. В частности, в области 800 – 1500 см^{-1} наблюдаются полосы: 1450, 1380 см^{-1} , относящиеся к симметричным и асимметричным колебаниям –СН– групп. Интенсивность полос 1000 – 1370 см^{-1} относятся к пространственным колебаниям –С–О– групп. В интервале 1600 – 1900 см^{-1} выделяется пик 1750 см^{-1} , который относится к –С=О группам [197,198].

В исследовании после 50 часов воздействия УФ-излучения наблюдается пик небольшой интенсивности при 1654 см^{-1} (**рисунок 26**), который относится к колебаниям винильной группы [204], образование дикетона на ИК-спектре не прослеживается [197].

Согласно **рисункам 26, 27** через 50 часов воздействия УФ-облучения в структуре ПЛА происходят изменения интенсивности полос 755 и 870 см^{-1} , принадлежащих кристаллической и аморфной фазам соответственно.

Зная механизм действия УФ-излучения на ПЛА, можно спрогнозировать изменение теплофизических характеристик, а, следовательно, и прочностных свойств смесевых композиций. В литературе существуют разные точки зрения на механизм воздействия ультрафиолета на ПЛА. Возможны следующие схемы, представленные на **рисунках 28, 29** [198, 205-207].

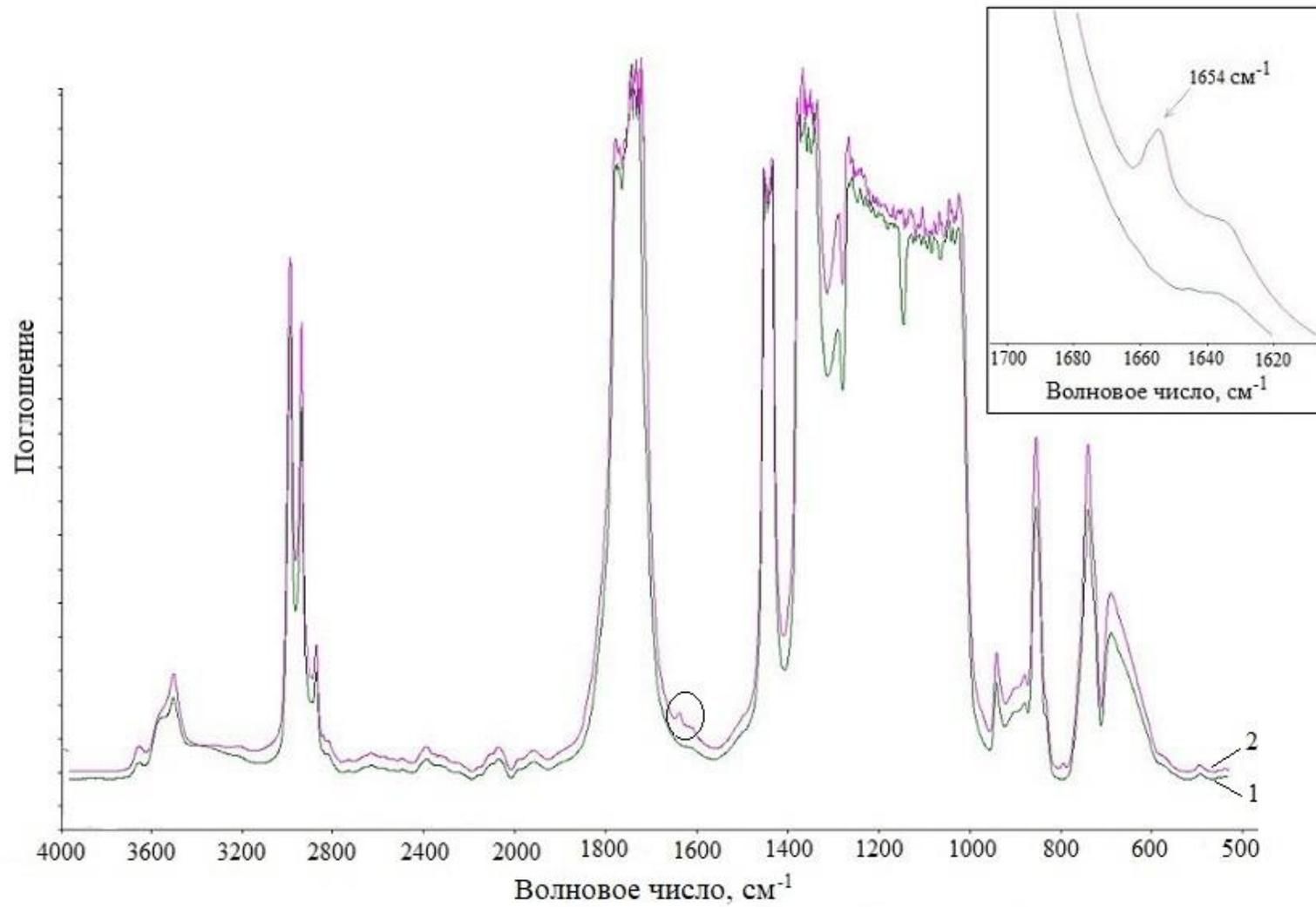


Рисунок 26 – ИК-спектр полилактида до (1) и после (2) воздействия 50 часов УФ излучения (спектр 4000-450 см⁻¹).

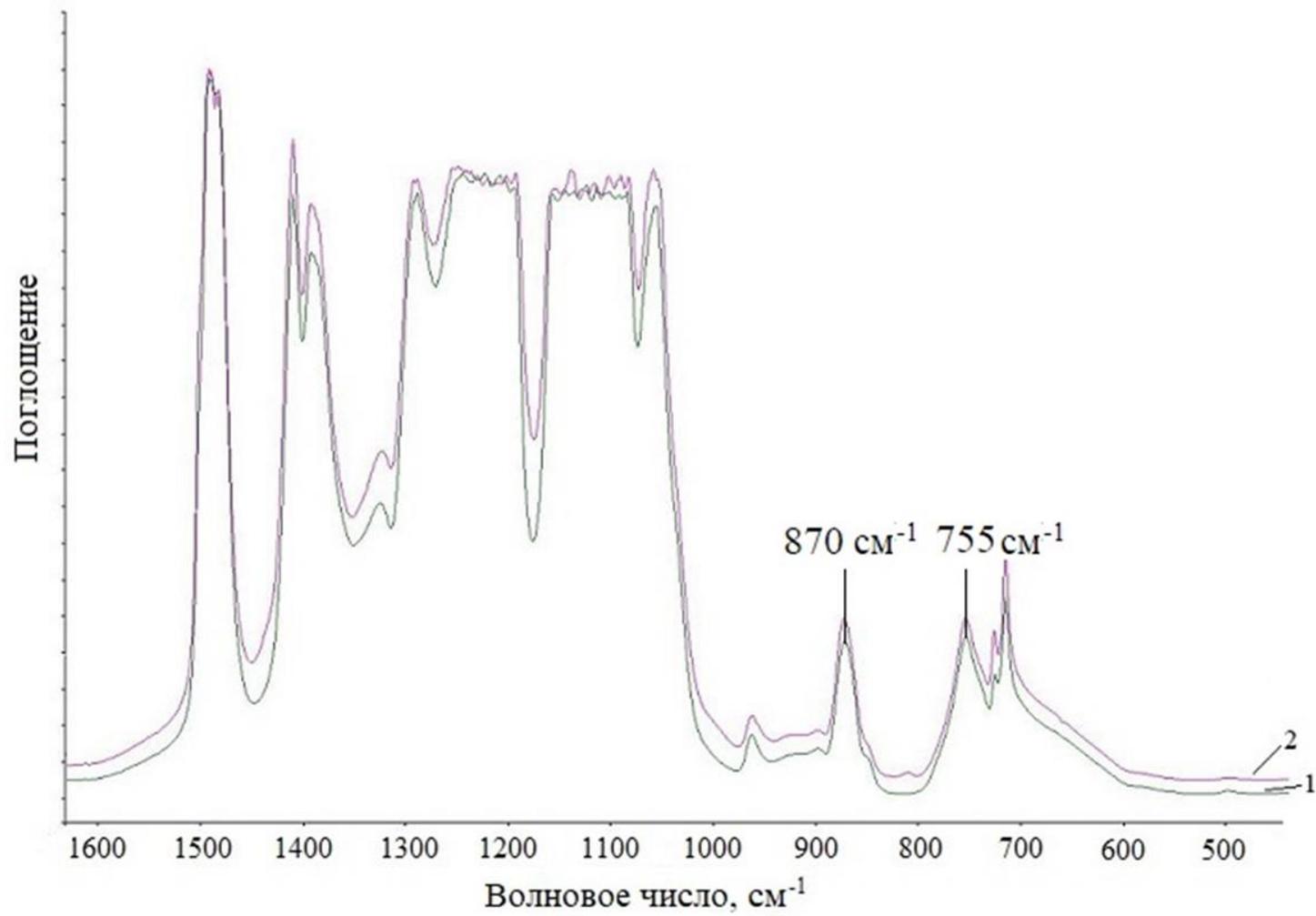


Рисунок 27 – ИК-спектры композиции 50ПЛА:50ПЭНП до (1) и после (2) воздействия 50 часов УФ излучения диапазон $1600\text{-}450 \text{ cm}^{-1}$.

На **рисунке 28.а** показан механизм процесса деструкции ПЛА, где происходит разрыв С–О связи, что приводит к образованию карбоксильных групп. При протекании процесса по схеме на **рисунке 28.б** возможно образование гидропероксидного производного с последующим образованием карбоксильных групп, а также diketона [197].

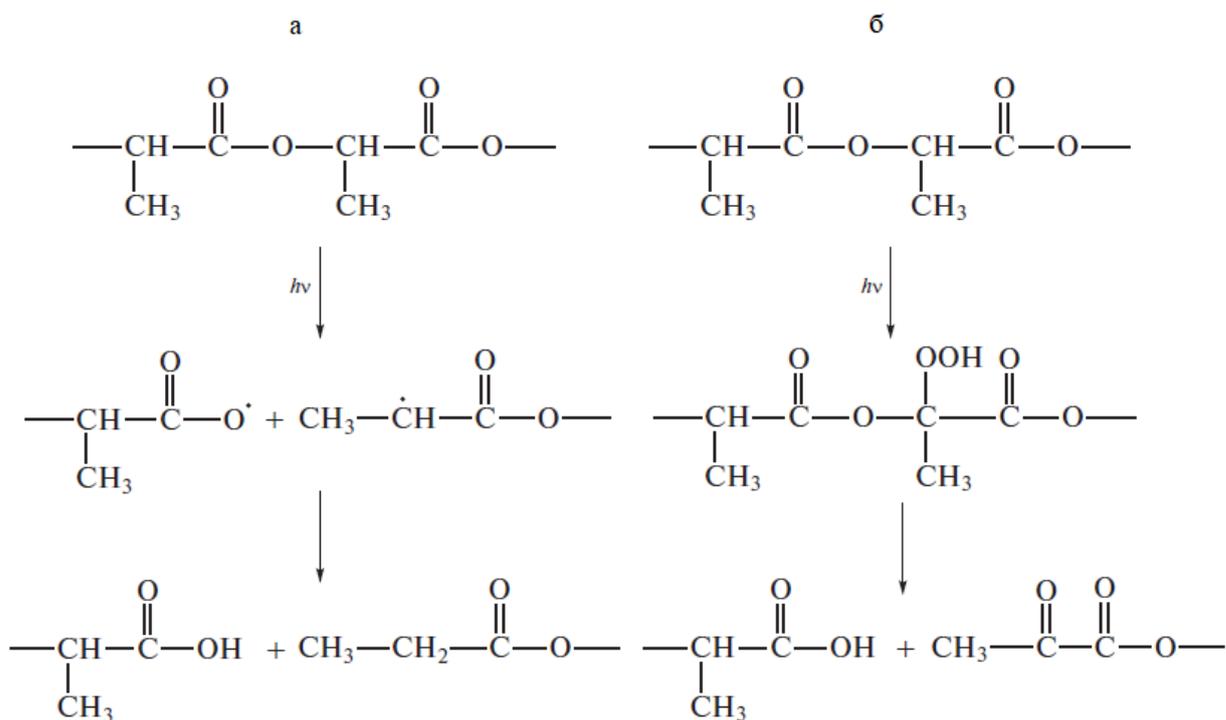


Рисунок 28 – Возможные варианты разрушения ПЛА под действием ультрафиолетового излучения [197].

Как было сказано ранее, после 50 часов УФ-излучения отмечается пик при 1654 см^{-1} , который относится к колебаниям винильной группы. По-видимому, процесс деструкции ПЛА протекает с разрывом цепи и образованием С=С связи. Таким образом процесс фотодеструкции ПЛА может протекать по механизму Норриша II, представленному на **рисунке 29** [197, 208].

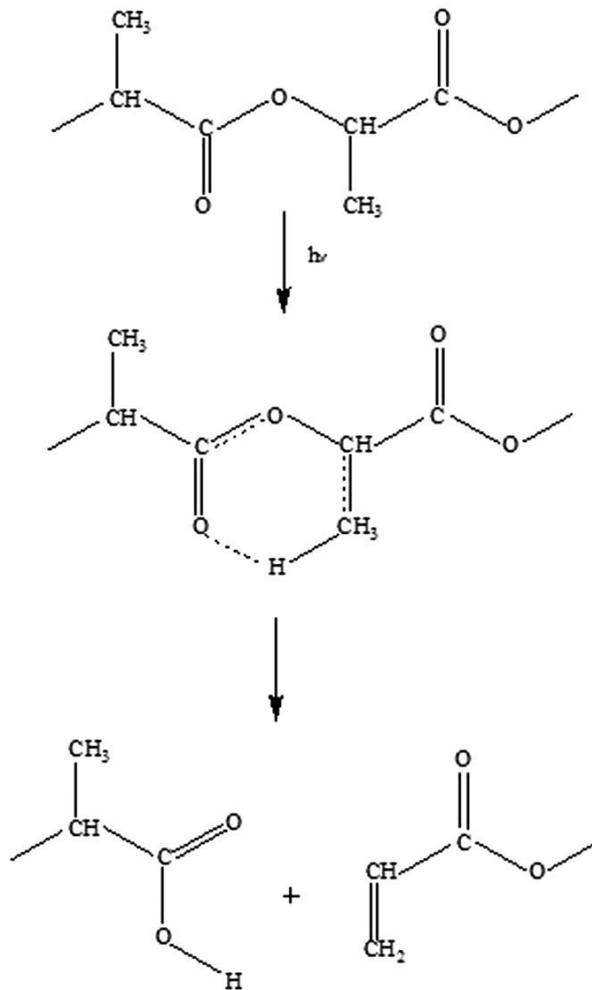


Рисунок 29 – Механизм Норриша II [197].

Подобным образом УФ-излучение влияет на смесевые образцы ПЛА:ПЭНП. Значительные изменения в структуре наблюдаются в области $1000 - 1800 \text{ см}^{-1}$. Это так называемая «пятипалость», которая наблюдается в сложноэфирных соединениях (**рисунок 30**). В смесях сначала происходит фотодеструкция матрицы ПЛА, а затем фрагментация материала ПЛА:ПЭНП [197].

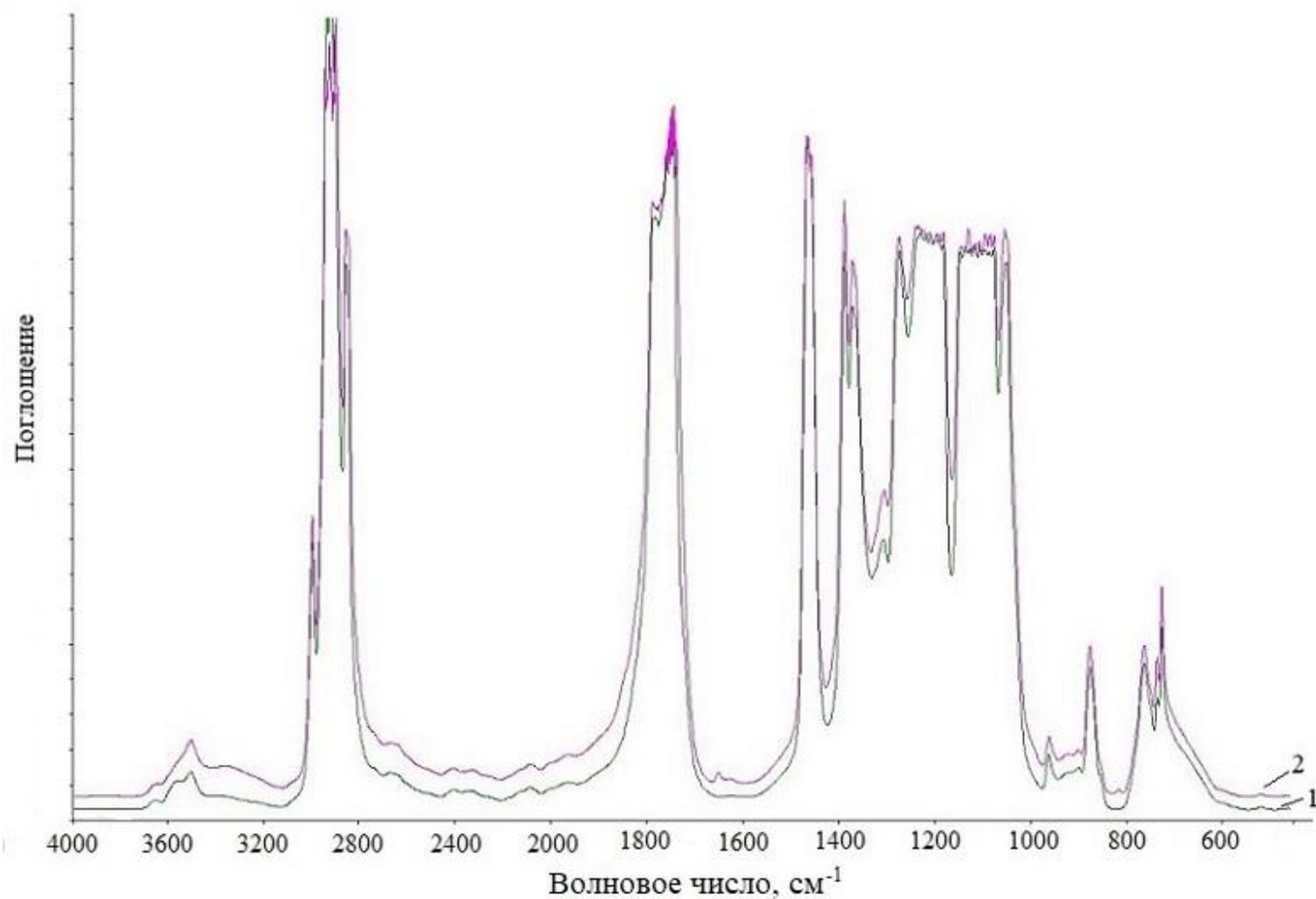


Рисунок 30 – ИК-спектр композиции 50ПЛА:50ПЭНП до (1) и после (2) воздействия 50 часов УФ излучения (спектр 4000-450 см⁻¹).

На ИК-спектрах отмечается изменение интенсивности полос 755 и 870 см^{-1} , принадлежащих кристаллической и аморфной фазе ПЛА соответственно. В работе проведен расчет отношения плотности полос D_{755}/D_{870} (таблица 10). Уменьшение D_{755}/D_{870} свидетельствует о разрушении кристаллической фазы. Поскольку интенсивность полос и величина дроби уменьшается.

Таблица 10 – Отношение оптической плотности полос (D_{755}/D_{870}), кристаллической фазы ПЛА к аморфной фазе образцов ПЛА-ПЭНП после 50 часов воздействия УФ-излучением, $\lambda=254$ нм.

D_{755}/D_{870} образцов		
Состав композиции, мас. %	Исходное D_{755}/D_{870}	После УФ-облучения ($\lambda=254$ нм)
100ПЛА	0,993	0,982
80ПЛА:20ПЭНП	1,022	1,011
70ПЛА:30ПЭНП	1,013	1,003
50ПЛА:50ПЭНП	1,019	1,003
30ПЛА:70ПЭНП	1,071	1,046
20ПЛА:80ПЭНП	1,065	1,052

Данные указывают на то, что ПЛА хорошо подвергается фотодеструкции, это положительно скажется на деструкции композитов с данным полимером в окружающей среде. При фотоокислении отмечается хрупкое разрушение образцов, особенно с преобладанием содержания ПЛА-компонента (рисунок 31).

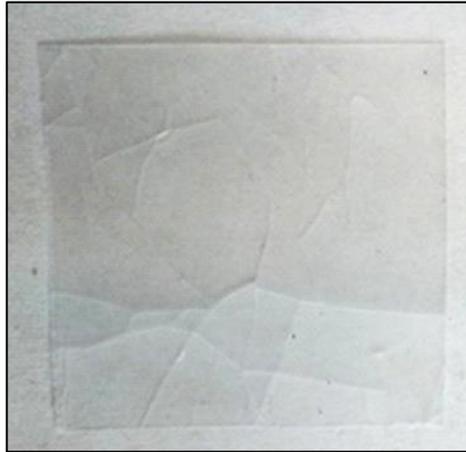


Рисунок 31 – Внешний вид образца ПЛА после воздействия 50 часов УФ.

В работе исследованы теплофизические параметры полилактида после фотодеструкции. Определено изменение температуры плавления и степени кристалличности после различного времени воздействия УФ-излучения ($\lambda=254$ нм). В процессе исследования происходит уменьшение температуры плавления ПЛА: при воздействии 50 часов $T_{пл}$ снижается на 13 °С, а после 100 часов уменьшается более чем на 30 °С (**рисунок 32**) [197].

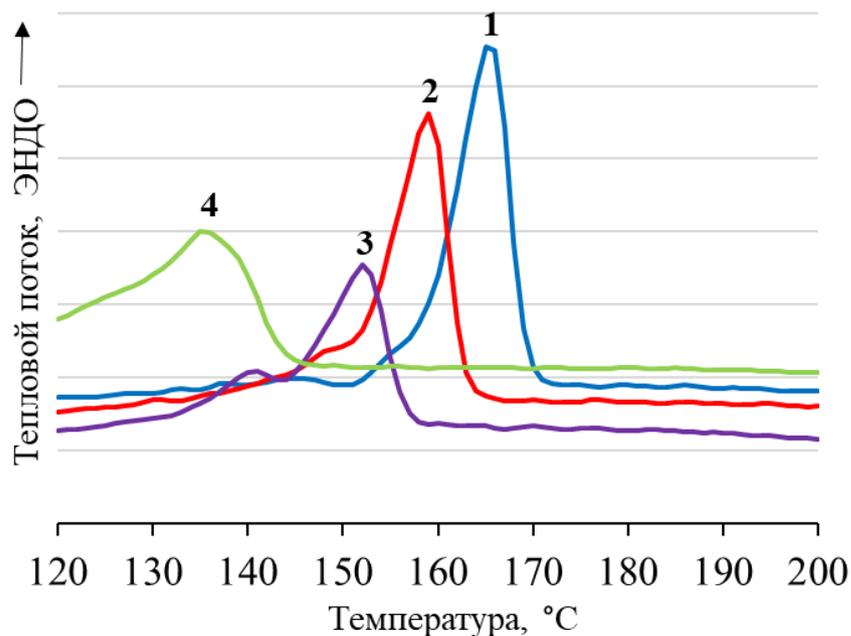


Рисунок 32 – Изменение температуры плавления ПЛА: **1** – исходный, **2** – после воздействия 25 часов УФ, **3** – после воздействия 50 часов УФ, **4** - после воздействия 100 часов УФ.

На **рисунке 33** показано, что по мере увеличения времени воздействия УФ-излучения степень кристалличности полилактида также уменьшается. После 100 часов, это значение падает вдвое, с 45 до 20%.

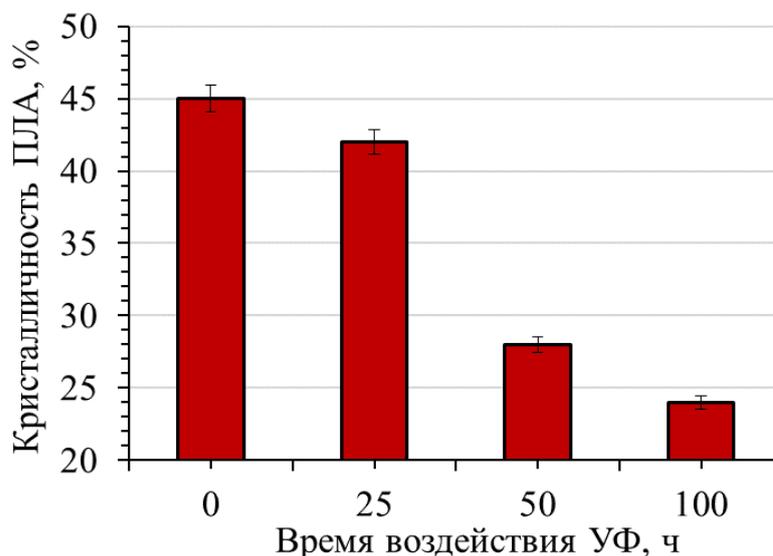


Рисунок 33 – Изменение степени кристалличности полилактида в зависимости от времени воздействия УФ излучения ($\lambda=254$ нм).

В процессе протекания фотодеструкции композиций ПЛА:ПЭНП происходит изменение температуры плавления компонентов смеси (**таблица 11**). В некоторых композициях, содержащих 50-80 мас. % ПЛА, $T_{пл}$ полилактида снижается до 140-135 °С, что свидетельствует о начале процесса фотодеструкции. Температура плавления ПЭНП значительно не изменилась, после воздействия 100 часов значение уменьшается в среднем на 2 °С. Степень кристалличности ПЛА в смесях значение варьируется в промежутке 22-24 %. Для ПЭНП также происходит снижение степени кристалличности (с 25 до 22 %), что свидетельствует о начале процесса фотодеградации.

Таблица 11 – Результаты исследования температуры плавления и степени кристалличности двойных композиций после 100 часов воздействия УФ-излучением ($\lambda=254$ нм)

Состав композиций, мас. %	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$ (ПЛА:ПЭНП) $\pm 0,5 ^\circ\text{C}$		$\chi_{кр}, \%$ (ПЛА:ПЭНП) $\pm 2\%$	
	Исходные	После УФ 100 ч	Исходные	После УФ 100 ч
100ПЛА	165	135	45	20
80ПЛА:20ПЭНП	164:104	135:103	40:17	24:15
70ПЛА:30ПЭНП	163:103	137:102	39:17	24:14
50ПЛА:50ПЭНП	164:103	149:102	53:19	23:17
30ПЛА:70ПЭНП	164:104	151:103	52:17	24:16
20ПЛА:80ПЭНП	163:103	155:103	40:18	22:16
100ПЭНП	105	103	25	22

Для сравнения влияния УФ-излучения на композиции проводилось исследование при $\lambda=365$ нм и времени воздействия 50, 100 и 300 часов. С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии определялись теплофизические параметры композиций ПЛА:ПЭНП после 50 часов УФ воздействия – значительных изменений выявлено не было. В свою очередь после 300 часов отмечается снижение $T_{пл}$ ПЛА на 2-3 $^\circ\text{C}$, а $\chi_{кр}$ ПЛА на 10-15% в зависимости от композиции.

Значительно влияя на структурные параметры полимеров, УФ-излучение меняет и свойства материалов. В работе исследовались физико-механические характеристики ПЛА (**рисунок 34**)

Было выявлено, что после 10 часов УФ-облучения $\lambda=254$ нм, прочность при растяжении и относительное удлинение ПЛА снижаются. После 25 часов воздействия механические характеристики становятся ничтожно малыми, а после 50 часов облучения провести опыт на разрывной машине не получилось вследствие хрупкого разрушения ПЛА. Такая же тенденция сохраняется в композициях ПЛА:ПЭНП.

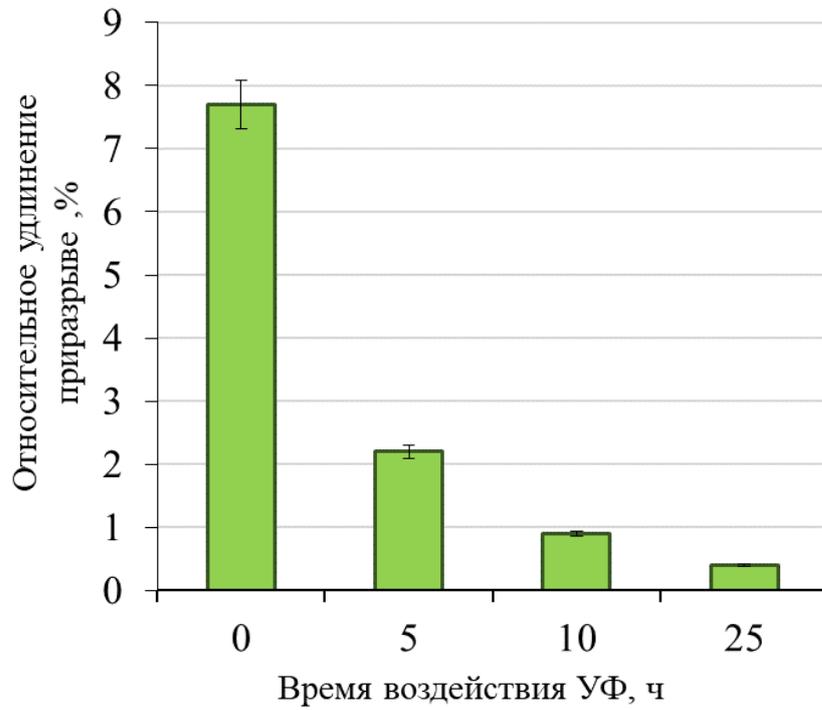
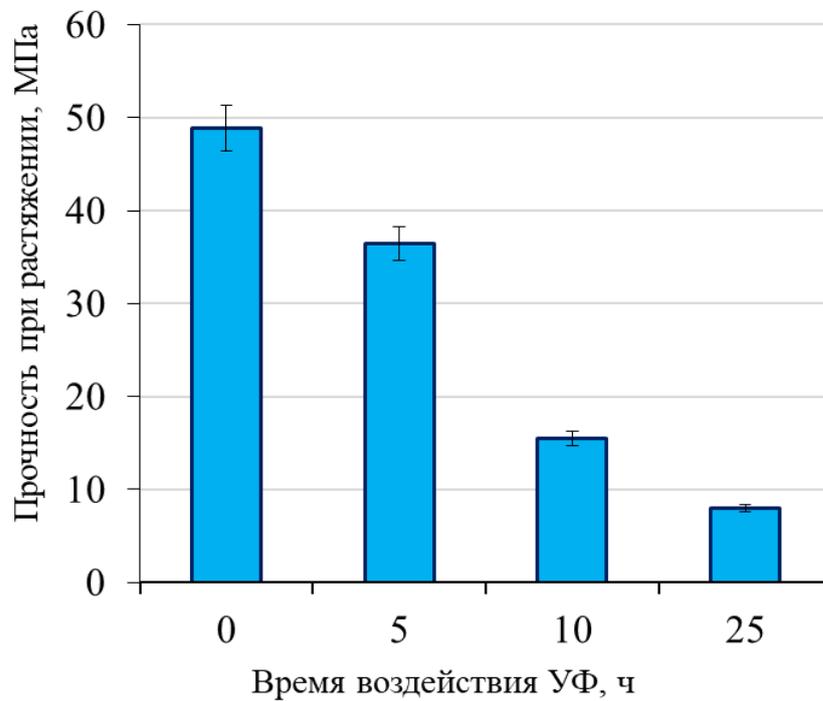
*a**б*

Рисунок 34 – Изменение физико-механических характеристик ПЛА после воздействия 25 часов УФ излучения ($\lambda=254$ нм): относительное удлинение при разрыве (а), прочность при растяжении (б).

В **таблице 12** представлены данные по изучению фотодеструкции композиций, содержащих фракцию состаренного ПЭНП. Из **таблицы 12** видно, что в композициях, содержащих ПЭНП_с, температура плавления и степень кристалличности ПЛА и ПЭНП снижаются после воздействия 100 часов УФ-излучения. Было отмечено, что добавление 30 мас. % ПЭНП_с провоцирует значительное уменьшение данных показателей. Так температура плавления ПЛА снижается с 165 до 135 °С, а степень кристалличности ($\chi_{кр}$) ПЛА падает с 45 до 16%, что свидетельствует о изменении структуры полимера ПЛА и разрушении материала [190, 204].

Таблица 12 – Результаты температуры плавления и степени кристалличности тройных композиций с состаренным ПЭНП после 100 часов воздействия УФ-излучением ($\lambda=254$ нм)

Состав композиции, мас. %	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$ (ПЛА:ПЭНП) $\pm 0,5$ °С		$\chi_{кр}, \%$ (ПЛА:ПЭНП) $\pm 2\%$	
	Исходные	После 100 ч УФ	Исходные	После 100 ч УФ
30ПЛА:60ПЭНП:10ПЭНП _с	165:104	150:102	50:16	26:14
30ПЛА:50ПЭНП:20ПЭНП _с	165:104	148:103	47:17	20:14
30ПЛА:40ПЭНП:30ПЭНП _с	165:104	145:102	45:16	18:15

Для более полного представления о влиянии УФ-излучения на структуру смесевых композиций ПЛА:ПЭНП был использован метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) (**рисунок 35**) [197, 207].

На **рисунке 35** представлены ЭПР-спектры исходных образцов и после облучения в течение 100 ч. Можно видеть, что вид спектра исходного ПЛА (**рисунок 35 (7, 8)**) отличается от облученного, что подтверждает изменения в структуре макромолекул. Также спектр ПЛА значительно меняется по сравнению со спектрами образцов с преобладанием ПЭНП. Из чего следует, что структурные характеристики ПЛА претерпевают значительные изменения, меняется сегментальная подвижность, в то время как ПЭНП остается индифферентным к действию ультрафиолета [190, 197].

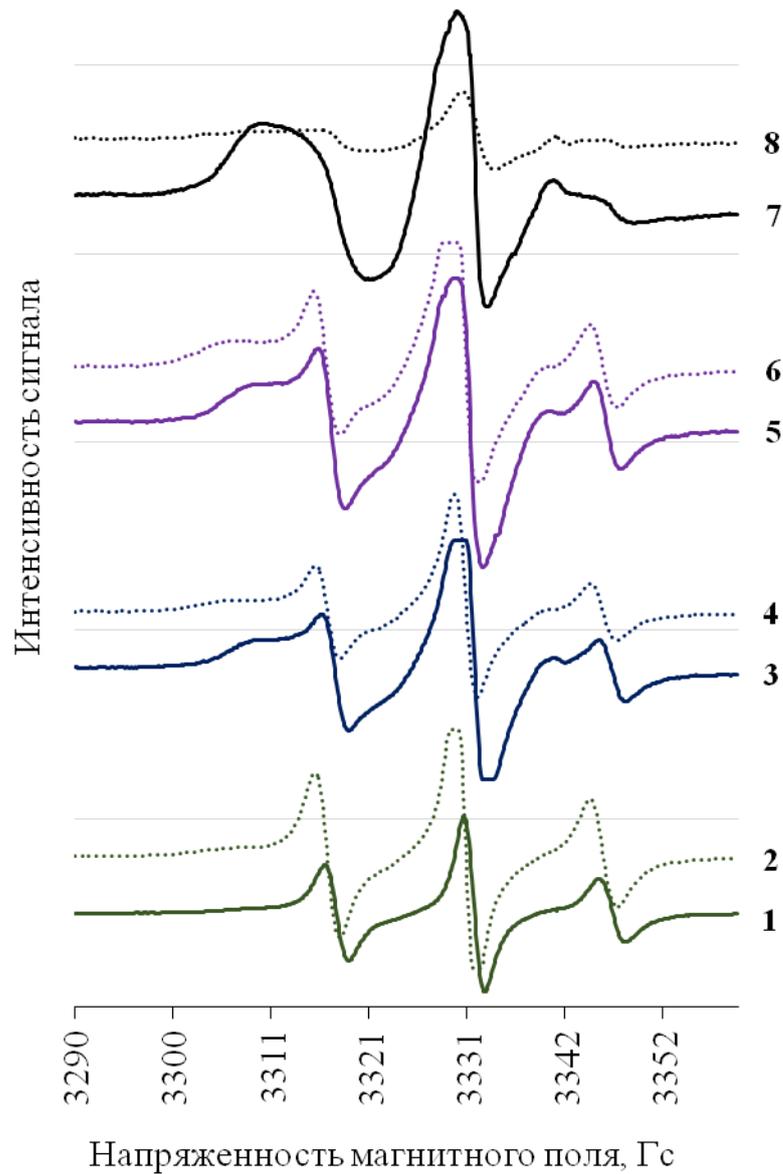


Рисунок 35 – ЭПР-спектры до (сплошная) и после (штрих) 100 часов УФ-облучения ($\lambda=254$ нм) образцов ПЛА:ПЭНП мас.% – 30ПЛА:70ПЭНП (1, 2), 50ПЛА:50ПЭНП (3, 4), 70ПЛА:30ПЭНП (5, 6), 100ПЛА(7, 8).

Исследование композиции содержащих ПЭНП_с (**рисунок 36**) показало, что значительных изменений в ЭПР-спектрах не обнаружено. Возможно, это также связано с преобладанием ПЭНП, а данный метод не выявляет влияние добавки ПЭНП_с.

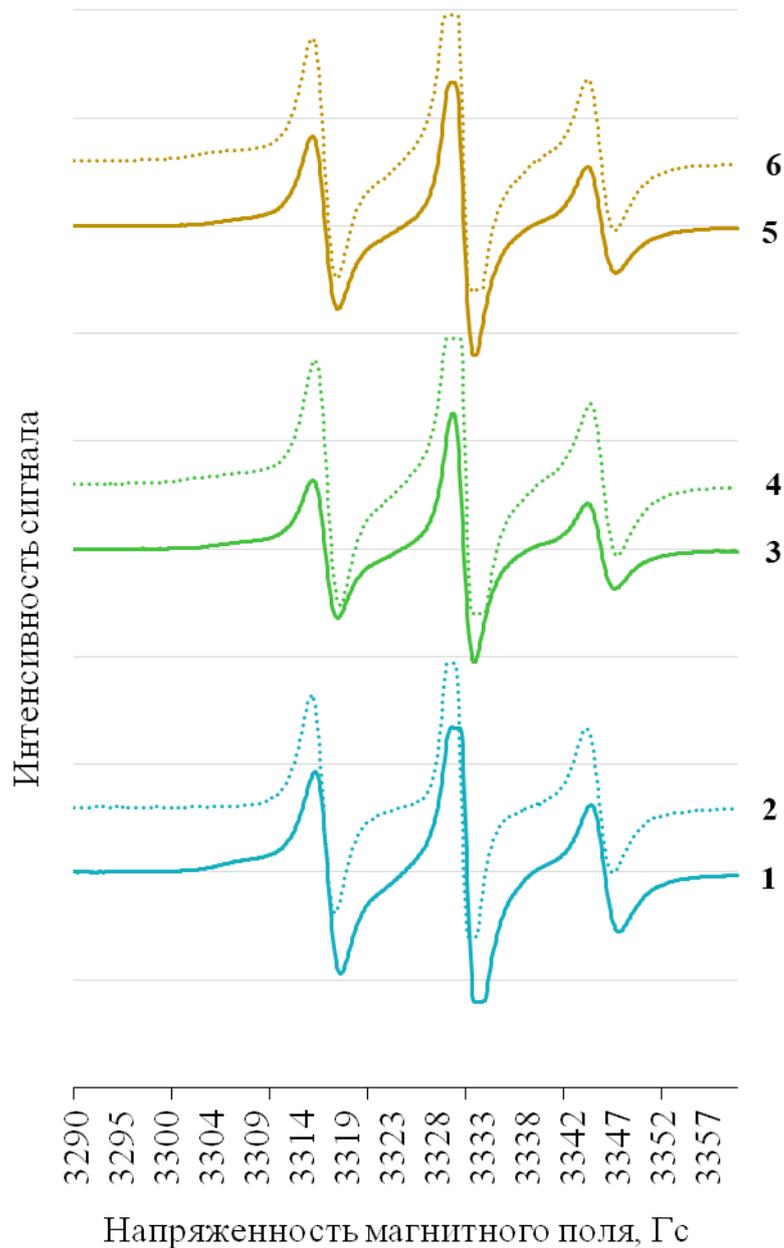


Рисунок 36 – ЭПР-спектры до (сплошная) и после (штрих) 100 часов УФ-облучения ($\lambda=254$ нм) смесевых композиций ПЛА:ПЭНП мас.% – 30ПЛА:60ПЭНП:10ПЭНП_c (**1, 2**), 30ПЛА:50ПЭНП:20ПЭНП_c (**3, 4**), 30ПЛА:40ПЭНП:30ПЭНП_c (**5, 6**).

Согласно экспериментальным ЭПР-спектрам произведён расчёт времени корреляции (τ_c) для композиций различных составов (**таблица 13**). Значения времени корреляции вращения радикала-зонда в ПЛА гораздо выше, чем в ПЭНП. Прежде всего, это связано с надмолекулярной

структурой компонентов смеси. У ПЛА степень кристалличности почти в 2 раза выше, чем у ПЭНП, следовательно, ПЛА менее проницаем для радикалов [190, 204, 207-210].

Таблица 13 – Время корреляции нитроксил-радикала в исходных образцах и после действия УФ в течение 100 часов.

Содержание ПЛА в матрице, мас. %	Время корреляции, $\times 10^{-10} \text{с}^{-1}$	Время корреляции после 100 часов УФ, $\times 10^{-10} \text{с}^{-1}$
100ПЛА	56,2	36,0
80ПЛА:20ПЭНП	11,6	8,0
70ПЛА:30ПЭНП	7,9	5,4
50ПЛА:50ПЭНП	7,5	4,7
30ПЛА:70ПЭНП	4,2	3,7
20ПЛА:80ПЭНП	4,2	3,9
100ПЭНП	4,5	4,4
30ПЛА:60ПЭНП:10ПЭНП _с	4,7	4,0
30ПЛА:50ПЭНП:20ПЭНП _с	4,8	4,6
30ПЛА:40ПЭНП:30ПЭНП _с	5,1	4,8

Примечание: Точность определения метода – 7%.

В **таблице 13** видно, что после воздействия 100 часов УФ-излучения, в композициях ПЛА:ПЭНП содержащих более 50 мас. % ПЛА, время корреляции заметно снижается практически в 1,5 раза. Такой эффект связан с разрушением более плотной фазы ПЛА, по сравнению с ПЭНП. В таком случае вращение радикал-зонда облегчается, и значения τ_c снижаются. В образцах с преобладанием ПЭНП и чистом ПЭНП время корреляции практически не меняется. Следует отметить, что результаты эксперимента с использованием метода ЭПР коррелируют с данными ДСК и ИК-спектроскопии, где значимые изменения в структуре также зафиксированы в смесях с преобладанием матрицы ПЛА. В композициях с ПЭНП_с такая же тенденция, как и в исходном образце 30ПЛА:70ПЭНП. В зависимости от состава происходит уменьшение времени корреляции на $0,2-0,7 \times 10^{-10} \text{с}^{-1}$ в зависимости от состава смеси [190, 197].

В данной работе исследовалась термодеструкция композиций ПЛА:ПЭНП до и после воздействия УФ-излучения в течение 100 часов (таблица 14).

Таблица 14 – Температурные значения процесса термической деструкции после 100 часов УФ-облучения при $\lambda=254$ нм.

Состав композиции, мас. %	$T_{нач}$ деструкции исходная, $^{\circ}\text{C} \pm 0,5$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{нач}$ деструкции после УФ, $^{\circ}\text{C} \pm 0,5$ $^{\circ}\text{C}$	T_{max} исходная, $^{\circ}\text{C}$ $\pm 0,5$ $^{\circ}\text{C}$	T_{max} после УФ, $^{\circ}\text{C}$ $\pm 0,5$ $^{\circ}\text{C}$
100ПЛА	280	245	364	326
80ПЛА:20ПЭНП	270	250	354	330
70ПЛА:30ПЭНП	290	250	352	336
50ПЛА:50ПЭНП	280	230	340	331
30ПЛА:70ПЭНП	305	240	365	335
20ПЛА:80ПЭНП	300	241	350	340
100ПЭНП	320	280	414	338
100ПЭНП _с	310	270	450	340
30ПЛА:40ПЭНП:30ПЭНП _с	310	250	360	340
30ПЛА:40ПЭНП:30ПЭНП _с	300	245	360	330
30ПЛА:40ПЭНП:30ПЭНП _с	300	265	370	315

Исследование термических свойств композиций ПЛА:ПЭНП показало, что при добавлении ПЛА деструкция композиций начинается на 10-15 $^{\circ}\text{C}$ раньше, чем у 100 % ПЛА. После 100 часов УФ-излучения выявлено, что температура начала деструкции в исследуемых двойных и тройных композициях смещается в область более низких температур, а температура максимума деструкции снижается на 10-20 $^{\circ}\text{C}$. Эти данные свидетельствуют о протекании процессов разрушения материалов.

3.3. СПОСОБНОСТЬ К ДЕГРАДАЦИИ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИЛАКТИД / ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВОДЫ И МИКРООРГАНИЗМОВ ПОЧВЫ

3.3.1. Кинетика водопоглощения

Одним из факторов окружающей среды, оказывающим воздействие на полимеры является вода. В зависимости от конкретного применения полимерные материалы подвергаются либо постоянному и непрерывному воздействию влажности, либо кратковременному воздействию этого фактора. Диффузия агрессивных сред, к которым относится вода, часто оказывается лимитирующей стадией гидролитического распада полимера [210]. Чаще всего в качестве гидролизуемых групп выступают сложная эфирная, карбонатная, амидная и уретановая группы [211].

Реакция расщепления цепи при гидролитической деструкции ПЛА протекает преимущественно в аморфных областях, что приводит к увеличению кристалличности полимера [211]. Деграцию матрицы ПЛА можно разделить на два этапа: во-первых, происходит случайное гидролитическое расщепление сложноэфирных связей с диффузией воды в аморфные области. Во-вторых, гидролитическая деструкция происходит от края к центру кристаллических доменов с деграцией основных участков аморфной зоны [80].

Известно, что ПЛА и ПЭНП – гидрофобные полимеры, что подтверждают кинетические кривые сорбции воды: степень водопоглощения (W , %) у ПЛА около 2%, а у ПЭНП меньше 1% [177] (**рисунок 37**). В результате исследования наблюдается помутнение материала, что свидетельствует о протекании гидролитических процессов (**рисунок 38**).

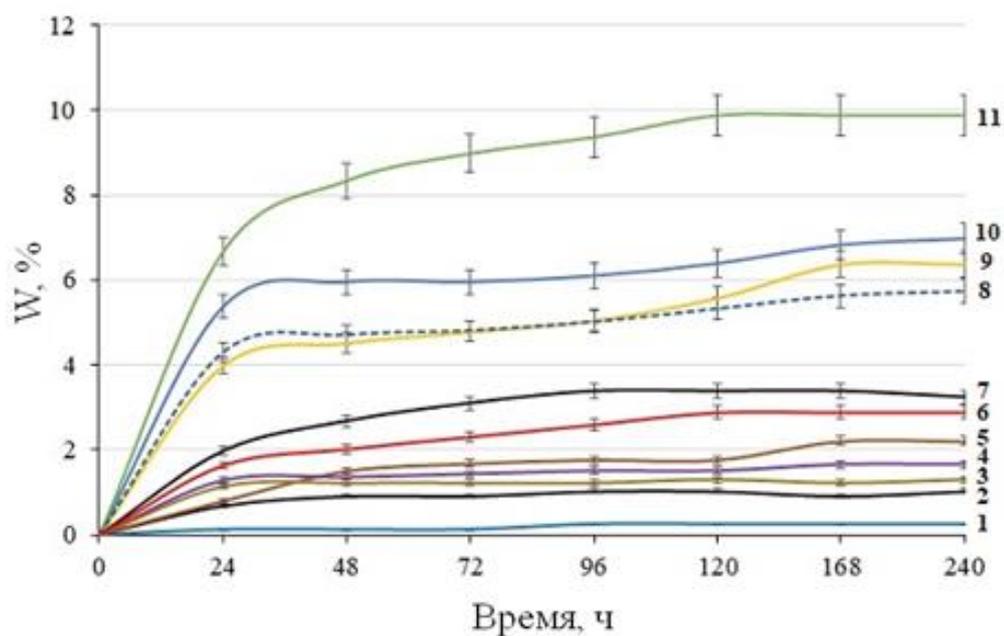


Рисунок 37 – Зависимость степени водопоглощения (W) от состава композиции ПЛА:ПЭНП мас. %: **1** – 0:100, **2** – 10:90, **3** – 90:10, **4** – 80:20, **5** – 70:30, **6** – 100:0, **7** – 20:80, **8** – 60:40, **9** – 30:70, **10** – 40:60, **11** – 50:50.

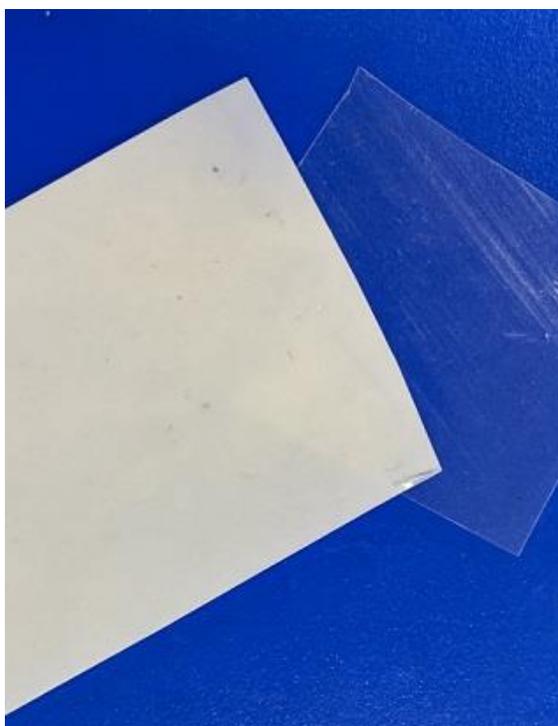


Рисунок 38 – Эффект гидролиза на образце ПЛА до (прозрачный) и после (белый) испытаний в воде.

В композициях значение W несколько увеличивается, возможно, за счет образования межфазного слоя, который обычно характеризуется меньшей плотностью, по сравнению с матрицами полимеров. При добавлении ПЭНП_с отмечается зависимость – степень водопоглощения увеличивается при увеличении содержания ПЭНП_с. (**рисунок 39**) [177].

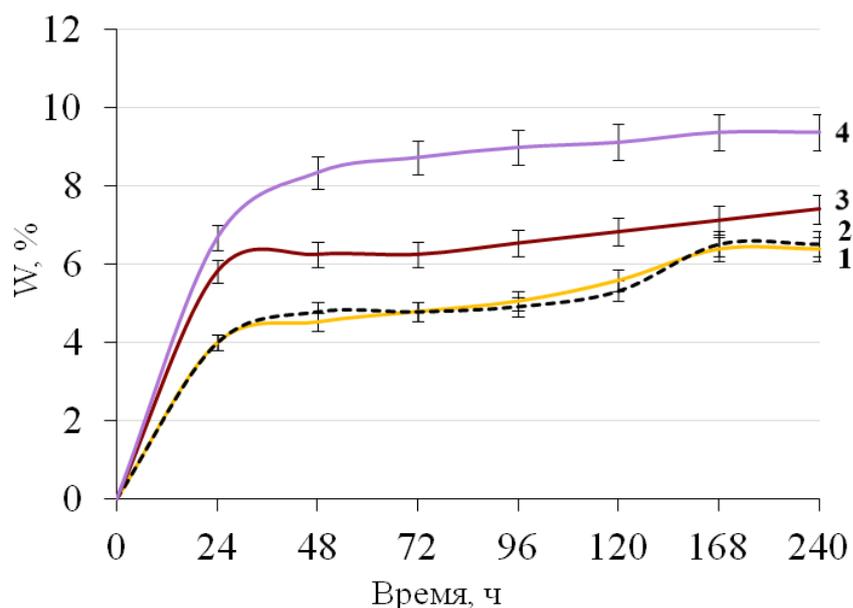


Рисунок 39 – Зависимость степени водопоглощения (W) от содержания состаренной фракции ПЭНП, мас. % :0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4).

Возможно, что изделия с добавлением 30 мас. % фракции ПЭНП_с будут быстрее разрушаться в окружающей среде, хотя не всегда для биопластиков наблюдается прямая зависимость между степенью водопоглощения и скоростью биodeградации. Способность к биodeградации определяется также химической природой биополимера, биостойкостью к микроорганизмам почвы, УФ – излучению и т.д. Например, в работе [211] показано, что биополимер – поли-3-гидроксибутират (ПГБ) гидрофобен ($W = 2\%$), но разлагается в почве быстрее ПЛА. Данный факт может быть связан с природой полимеров [177].

3.3.2. Почвенный тест в стационарных условиях (лабораторные испытания)

Способность полимеров разлагаться под действием микроорганизмов в почве зависит от ряда факторов таких, как химическая природа полимера, надмолекулярная структура, молекулярная масса. Большинство микроорганизмов, особенно плесневые грибы, проявляют активность в процессе биоразложения полимеров. Грибы родов *Aspergillus*, *Penicillium*, *Trichoderma*, *Cladosporium*, *Fusarium* относятся к наиболее активным разрушителям пластиков, вызывающим различные повреждения и их деструкцию [212, 213]. Эти плесневые грибы используют в стандартных тестах на биоустойчивость. Повреждения пластиков происходят в результате разрастания грибов на поверхности материала, проникновения мицелия в его толщу через микротрещины, а также вследствие агрессивного воздействия ферментов и метаболитов грибов (органических кислот) на отдельные компоненты пластиков [212, 214]. Биоразложение полимеров является сложным процессом, на скорость которого влияют не только строение и свойства полимера, но и окружающие условия [55].

Для проведения лабораторных испытаний использовался восстановленный грунт, приготовленный по ГОСТ 9.060-75. Основной эксперимент проводился в условиях постоянной температуры (22 ± 2) °С и влажности ($60\pm 5\%$). Ранее в работах [215, 216] исследовался данный грунт на наличие активной микробиоты. Для микологической характеристики грунта было проведено микробиологическое исследование с использованием среды Чапека для выявления активных плесневых грибов (рисунок 40).



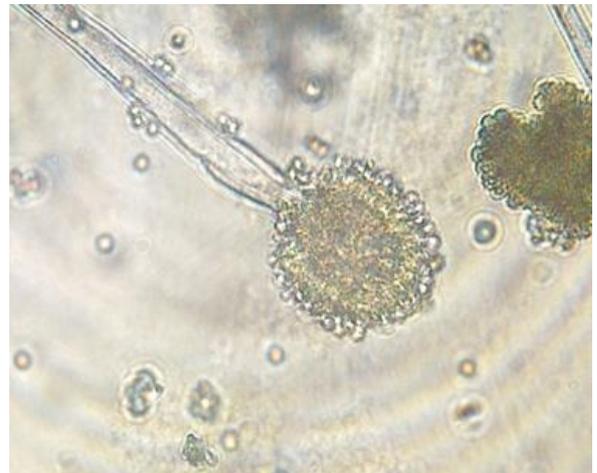
а



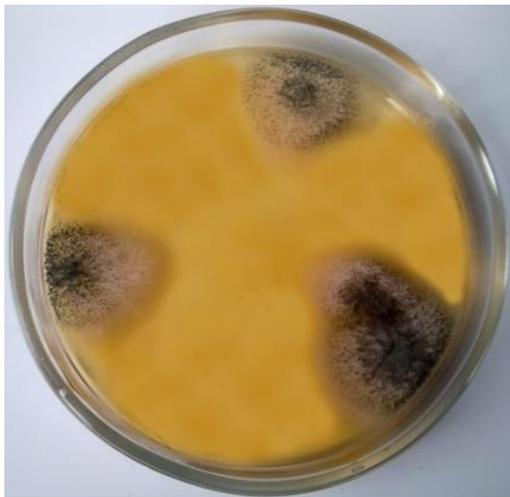
а'



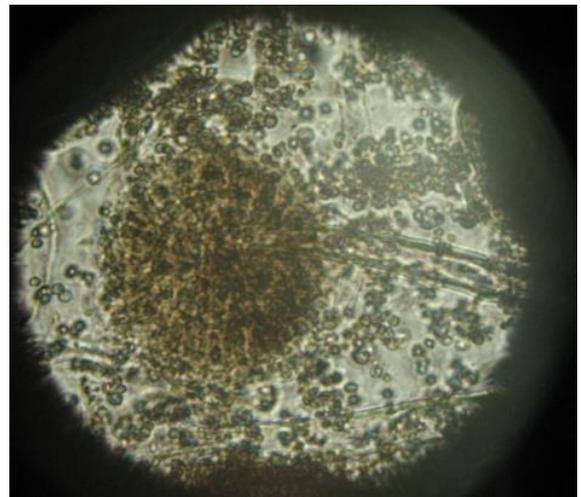
б



б'



в



в'

Рисунок 40 – Плесневые грибы *Penicillium chrysogenum* (а) (увеличение в 500 раз), *Aspergillus flavus* (б) (увеличение в 700 раз), *Aspergillus niger* (в) (увеличение в 400 раз): вид колонии на чашке Петри; плесневый гриб под микроскопом.

В результате исследования выявлено, что в почве наиболее активными деструкторами являются плесневые грибы родов *Penicillium*, *Aspergillus*, *Mucor*, *Trichoderma*. Для установления видов грибов был проведен рассев мицелия на стерильные чашки Петри с агаризованной средой. Спустя 2 недели был произведен анализ грибов проросших в чашках Петри. На **рисунке 40** представлены фотографии чашек Петри с плесневыми грибами видов: *Penicillium chrysogenum*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger*.

При визуальной оценке внешнего вида композитов ПЛА:ПЭНП всех составов после экспонирования в грунте фиксируется помутнение образцов, что может свидетельствовать о протекании гидролиза в фазе ПЛА. А также отмечается появление потемнений, которые не удаляются и находятся в микропорах, образовавшихся в процессе разрушения образцов (**рисунки 41, 42**) [169].

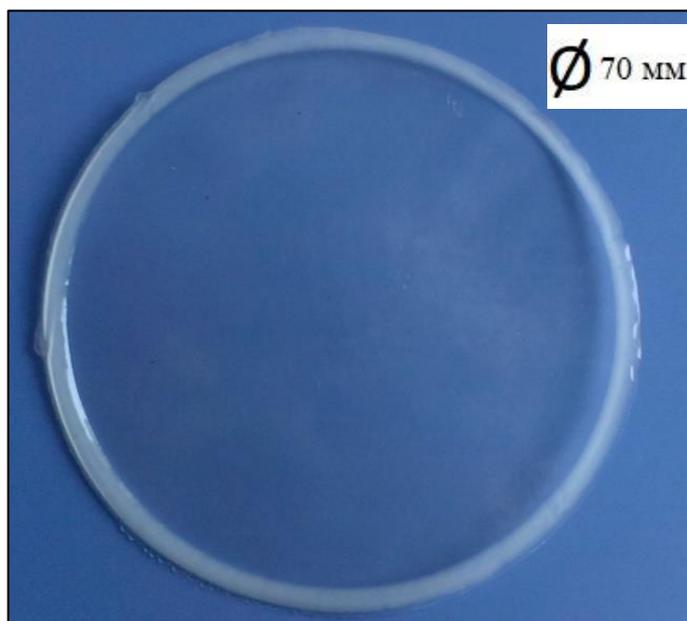


Рисунок 41 – Общий внешний вид композиции ПЛА:ПЭНП до экспонирования в грунте.

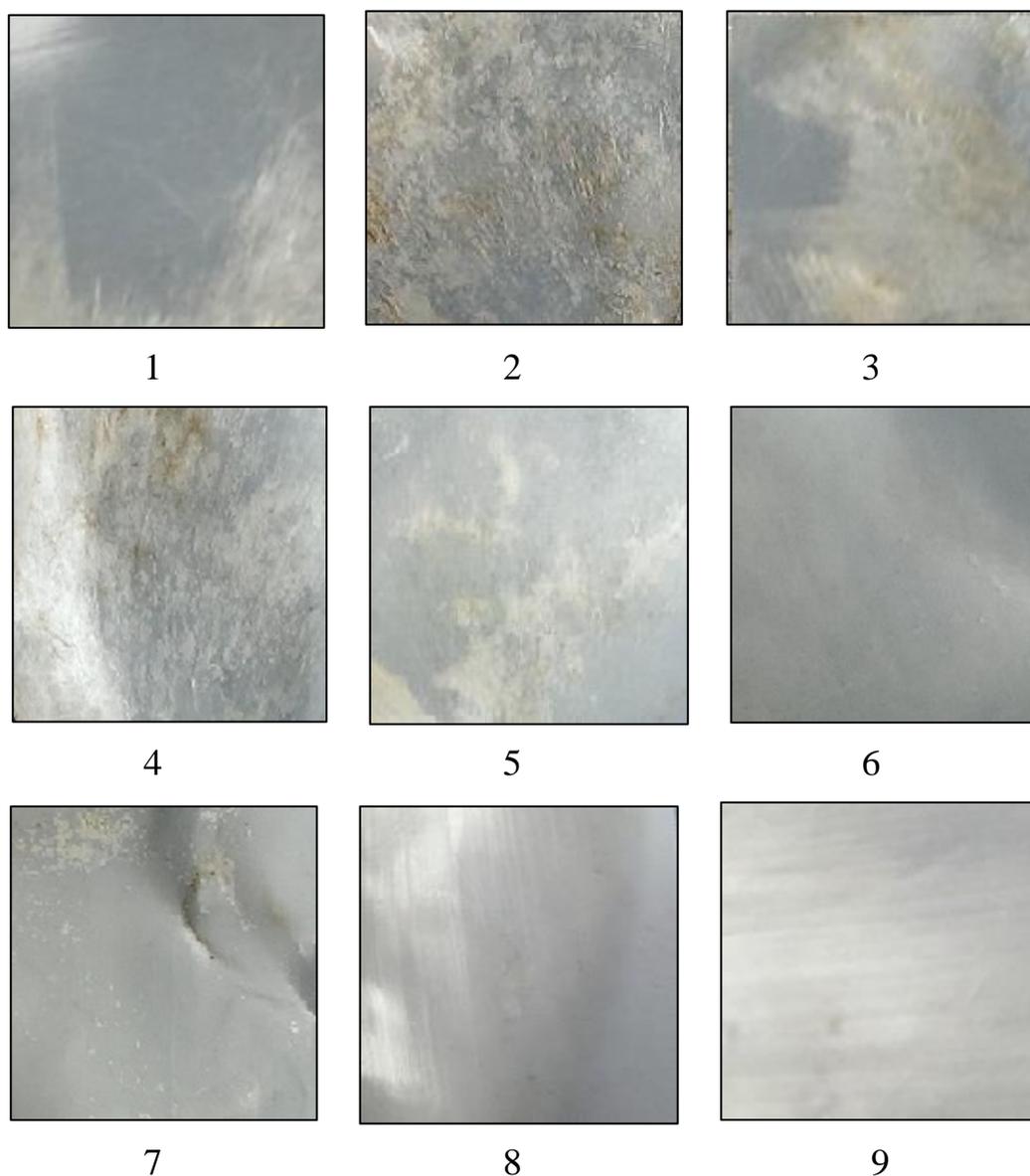


Рисунок 42 – Фотографии образцов композиции ПЛА:ПЭНП с содержанием ПЛА в полимерной матрице **1** (0); **2** (10); **3** (20); **4** (30); **5** (50); **6** (70); **7** (80); **8** (90); **9** (100) после 12 месяцев экспонирования в лабораторном грунте.

Скорость снижения массы материала зависит от различных биологических, химических и механических факторов окружающей среды. При инкубации образцов после 12 месяцев в лабораторном грунте наибольшая потеря массы (Δm) отмечается у композиций, близких к инверсии фаз, особенно у смеси 50ПЛА:50ПЭНП – 18%. Для остальных образцов Δm составляет 5-10% (**рисунок 43**).

Данные результаты могут быть связаны с наличием межфазного слоя, который имеет меньшую, по сравнению, с объемом плотность, и, следовательно, он более доступен для биоповреждений. А также возможна миграция из пленочных образцов в окружающую среду низкомолекулярных продуктов гидролиза, что влияет на снижение массы. Самое низкое значение потери массы у образца чистого ПЭНП – 0,2 %.

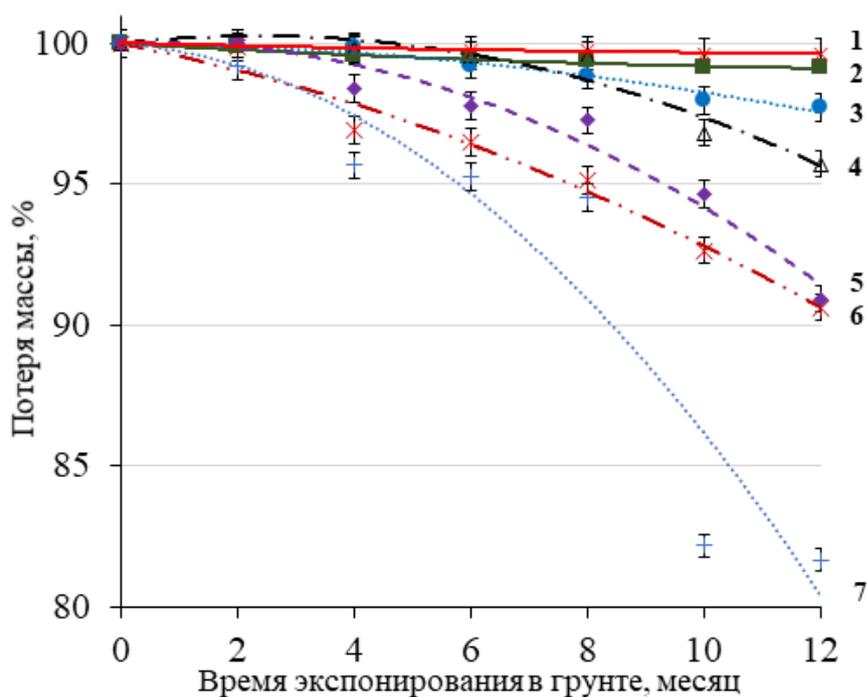


Рисунок 43 – Кинетическая зависимость потери массы после 12 месяцев экспонирования в лабораторном грунте образцов с содержанием ПЛА в матрице (мас. %): 1 – 0, 2 – 100, 3 – 80, 4 – 70, 5 – 20, 6 – 30, 7 – 50.

Образцы были также исследованы с помощью оптического микроскопа (рисунок 44,45). Гифы плесневых грибов заметны на образце 100 мас. % ПЛА, они могли закрепиться в связи с неровностью поверхности, которая могла образоваться в следствии гидролиза. При анализе под микроскопом образцов с 30-80 мас. % ПЛА в матрице заметны загрязнения почвой и песком, которые при подготовке к анализу невозможно было удалить [169].

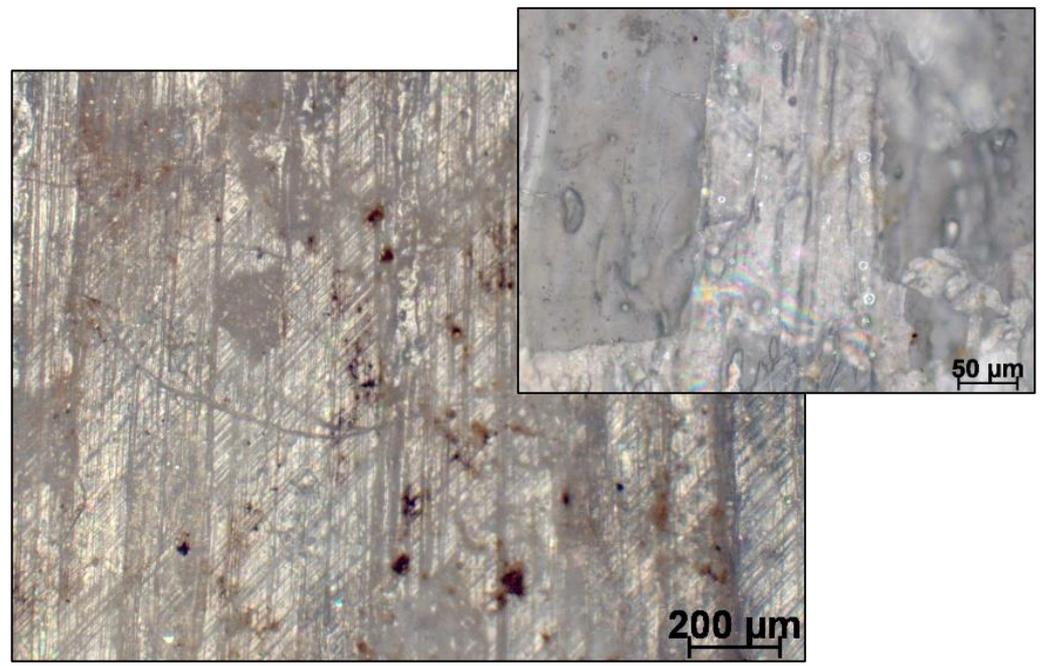
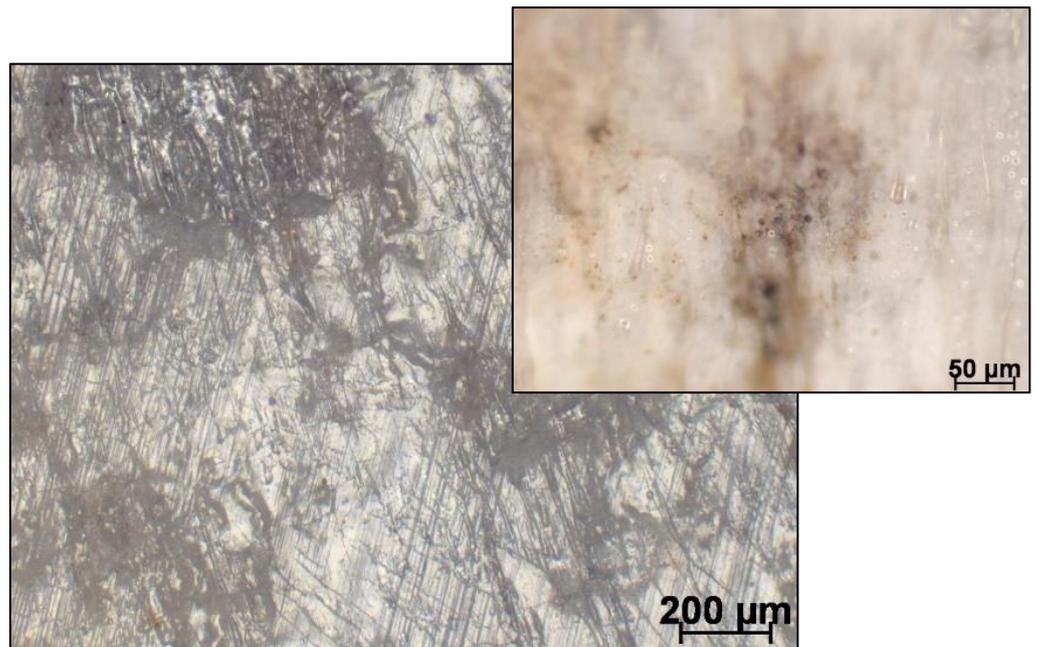
*a**б*

Рисунок 44 – Микрофотографии образцов композиций ПЛА:ПЭНП после экспонирования в лабораторном грунте в течение 12 месяцев с содержанием ПЛА в матрице (мас. %): *a* - 30, *б* – 50.
(проходящий свет, увеличение 1:50 и 1:200)

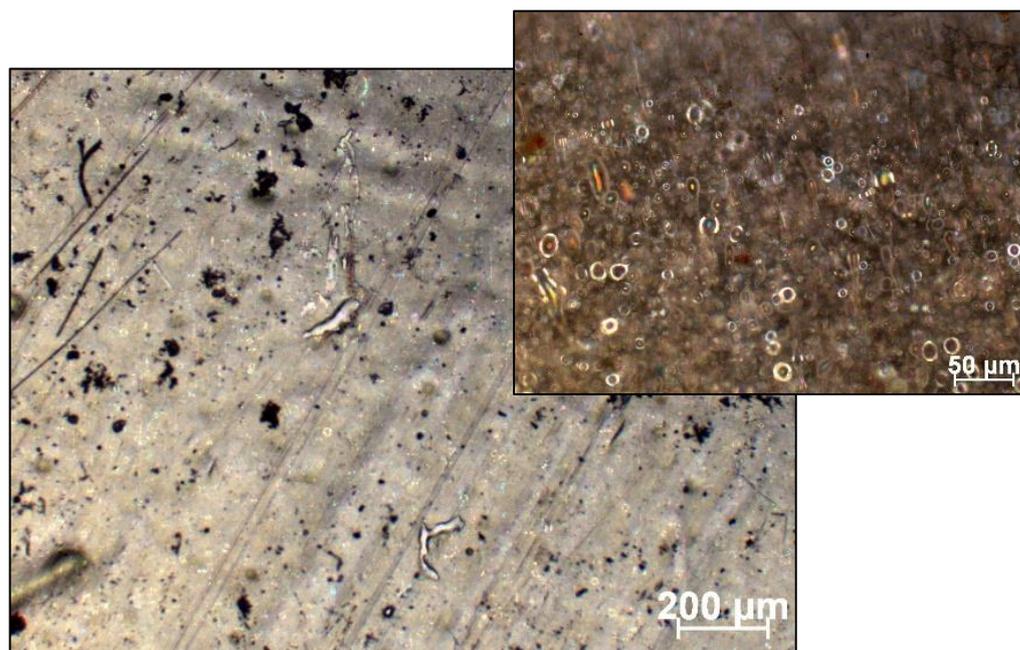
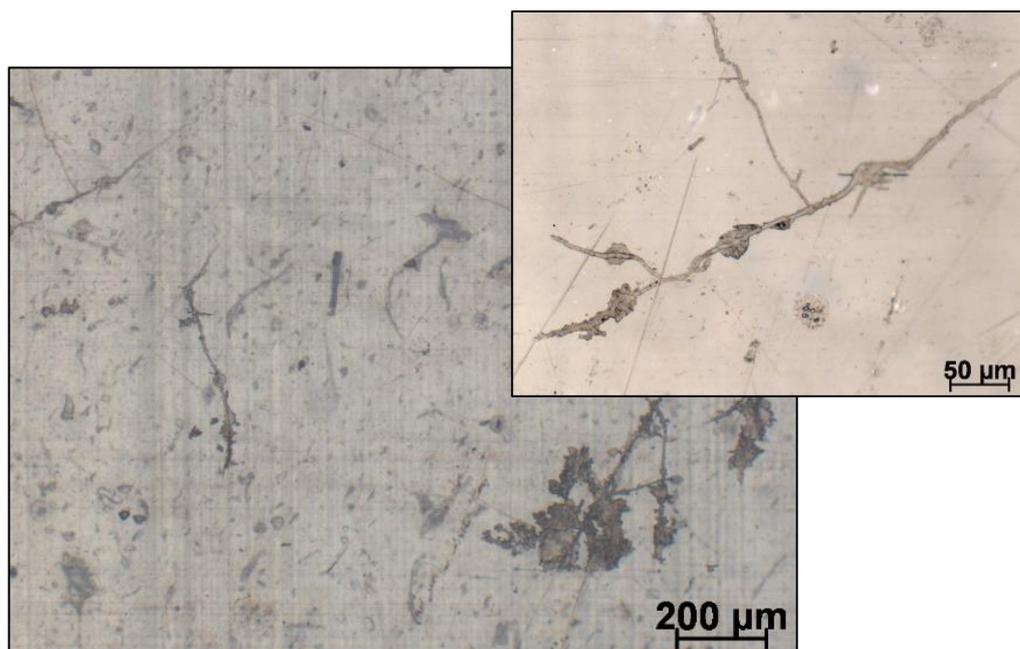
*a**б*

Рисунок 45 – Микрофотографии образцов композиций ПЛА:ПЭНП после экспонирования в лабораторном грунте в течение 12 месяцев с содержанием ПЛА в матрице (мас. %): *a* – 80, *б* – 100 (проходящий свет, увеличение 1:50 и 1:200)

3.3.3. Почвенный тест в природных условиях (натурные испытания)

Исследование биодеструкции композиций ПЛА:ПЭНП в природных условиях проводилось в течение длительного срока (24 месяца) в Одинцовском районе Московской области. В данном исследовании также использовался восстановленный грунт (ГОСТ 9.060-75). На **рисунке 47** представлены фотографии пленочных образцов композиций ПЛА:ПЭНП после экспонирования материалов в естественных условиях в течение 24 месяцев. Из **рисунка 47** видно, что образцы имеют помутнения, трещины и поры. Помутнение особенно заметно в образцах с большим содержанием ПЛА, который подвергается гидролитической деструкции (**Рисунок 46**). В связи с температурными колебаниями, на поверхности и в объеме образцов образуются трещины и поры.

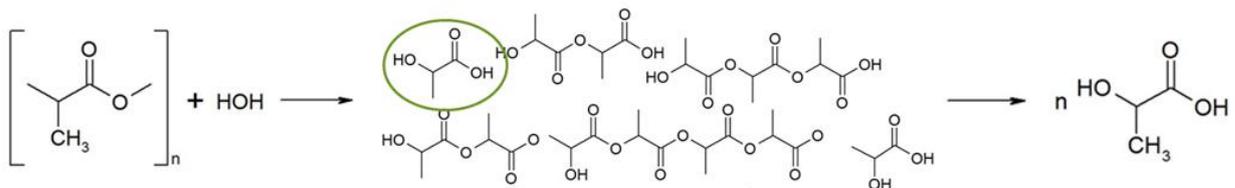


Рисунок 46 – Гидролиз ПЛА.

Важно отметить, что при экспонировании в естественных условиях некоторые композиции ПЛА:ПЭНП характеризуются большей интенсивностью биологического обрастания поверхности по сравнению с материалами, подвергнутыми лабораторным испытаниям. Этот факт можно объяснить большей концентрацией микроорганизмов в почвенном грунте полигона [169].

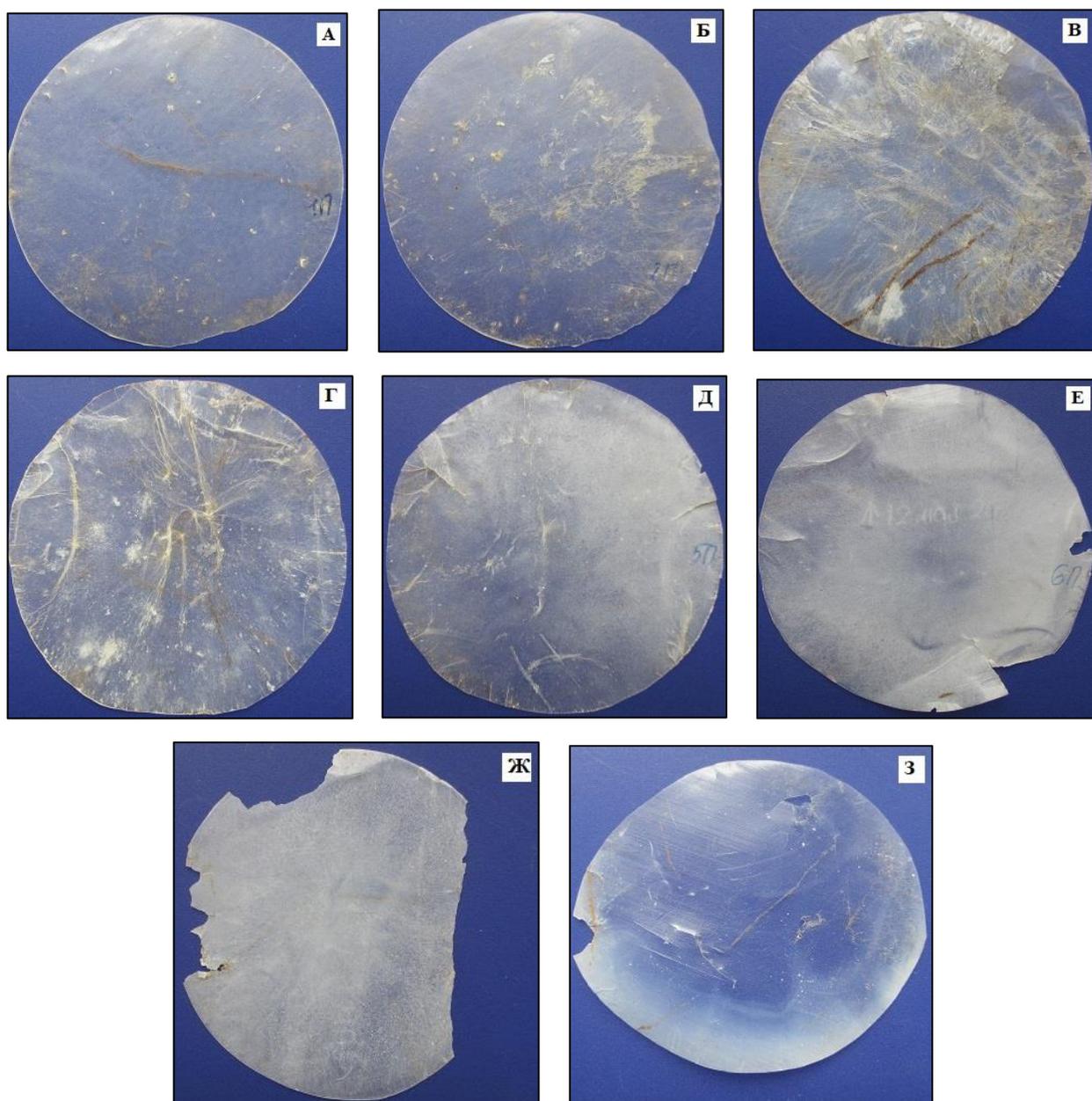


Рисунок 47 – Изменение внешнего вида образцов композиций ПЛА:ПЭНП после 24 месяцев инкубации в открытом грунте (натурные испытания) с содержанием ПЛА в матрице, мас. %: **А** – 10, **Б** – 20, **В** – 30, **Г** – 50, **Д** – 70, **Е** – 80, **Ж** – 90, **З** - 100.

При нарушении целостности образцов, мицелиальные грибы способны проникать внутрь полимерной матрицы, вызывая изменение окраски и деструкцию (**рисунок 48, 49**) [169].

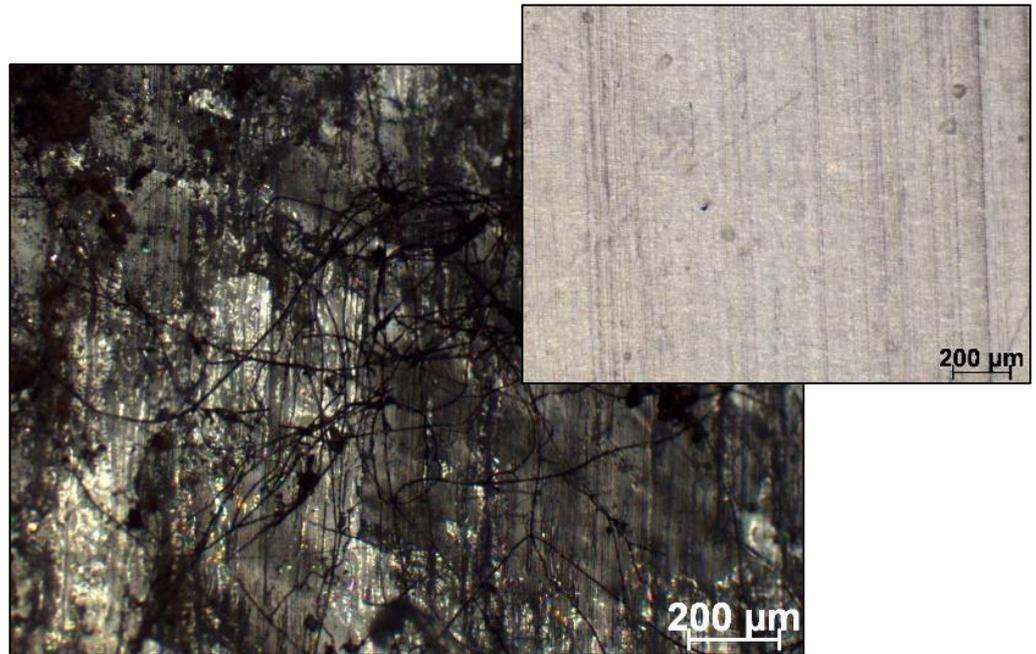
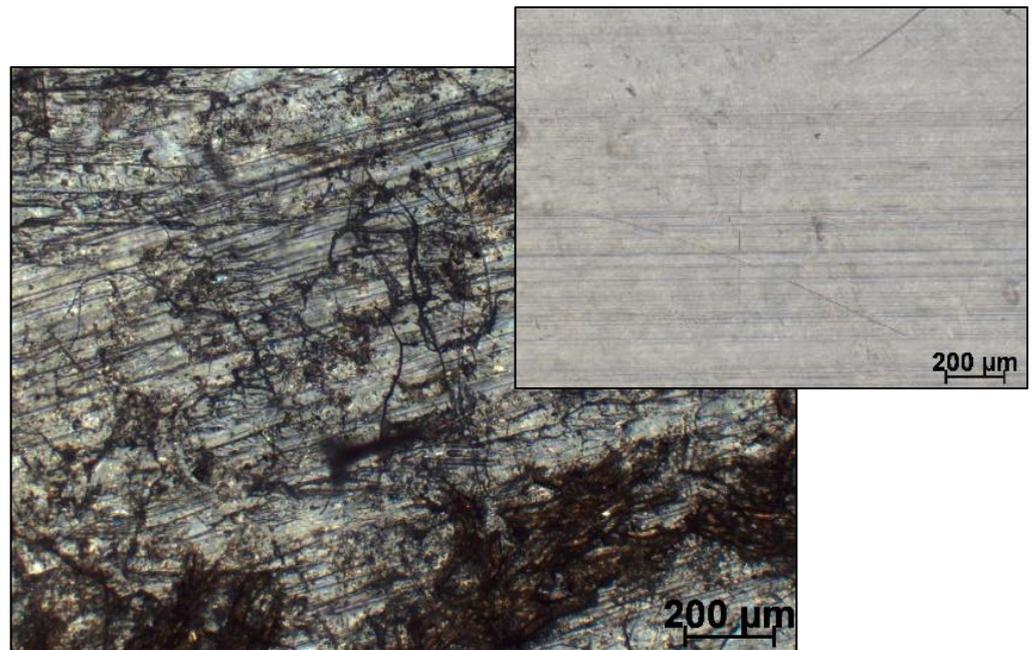
*a**б*

Рисунок 48 – Микрофотографии образцов композиций ПЛА:ПЭНП до и после экспонирования в открытом грунте в течение 24 месяцев с содержанием ПЛА в матрице (мас. %): *a* - 30, *б* – 50 (проходящий свет, увеличение 1:50)

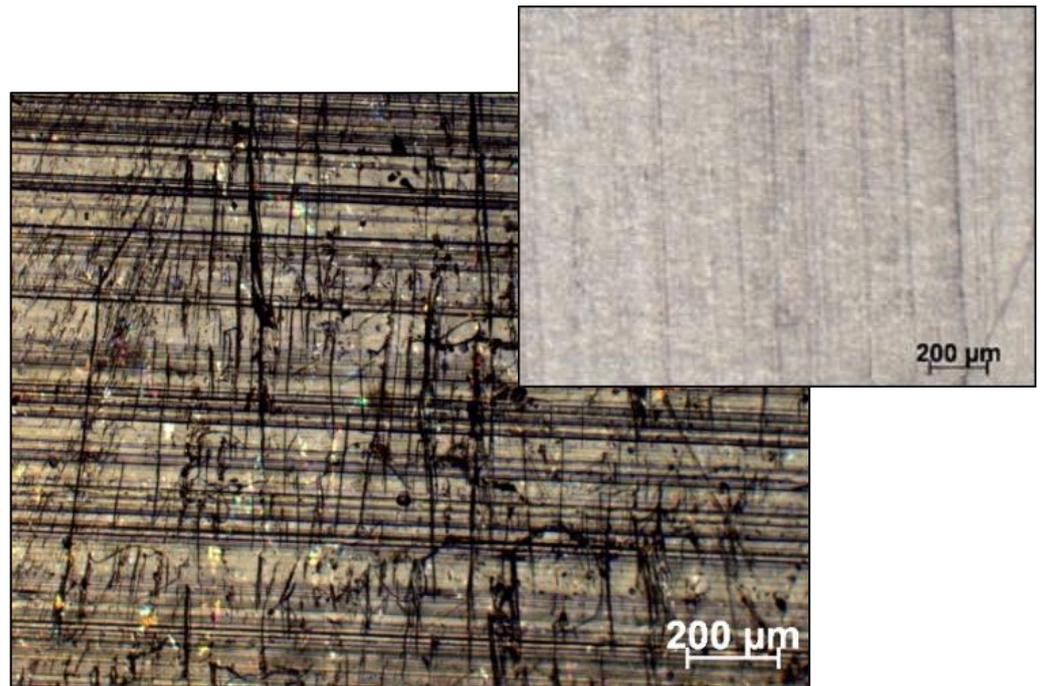
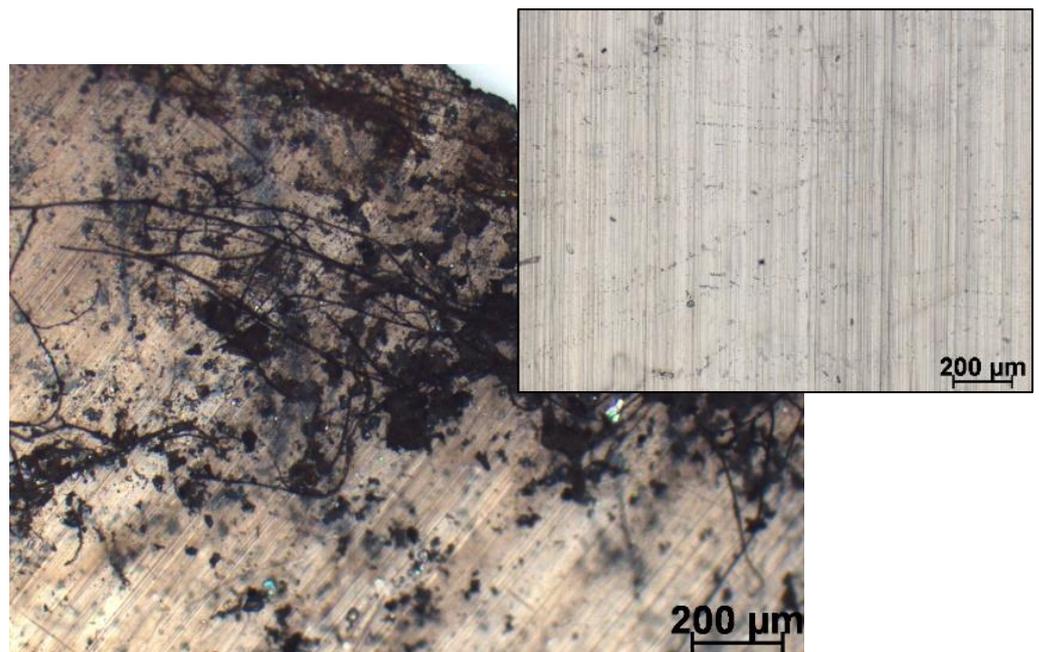
*a**б*

Рисунок 49 – Микрофотографии образцов композиций ПЛА:ПЭНП до и после экспонирования в открытом грунте в течение 24 месяцев с содержанием ПЛА в матрице (мас. %): *a* – 70, *б* – 100 (отраженный свет, увеличение 1:50)

На **рисунках 48, 49** видны признаки развития мицелиальных грибов. А также, отмечается повреждение приповерхностных слоёв, заметно появление трещин, что может облегчать взаимодействие материала с продуктами метаболизма микроорганизмов. Важно отметить, что при натуральных испытаниях некоторые композиции такие как, 30ПЛА:70ПЭНП, 50ПЛА:50ПЭНП, 100ПЛА, характеризуются более интенсивным мицелиальным обрастанием поверхности по сравнению с материалами, подвергнутыми лабораторным испытаниям, поскольку в условиях лабораторного грунта концентрация микроорганизмов в почве может со временем уменьшаться [165]. Также была определена величина потери массы образцами. Данные приведены на **рисунке 50**. Химическое, механическое воздействие, биологическое разрушение под действием микробиоты почвы – все эти факторы влияют на скорость потери массы материала.

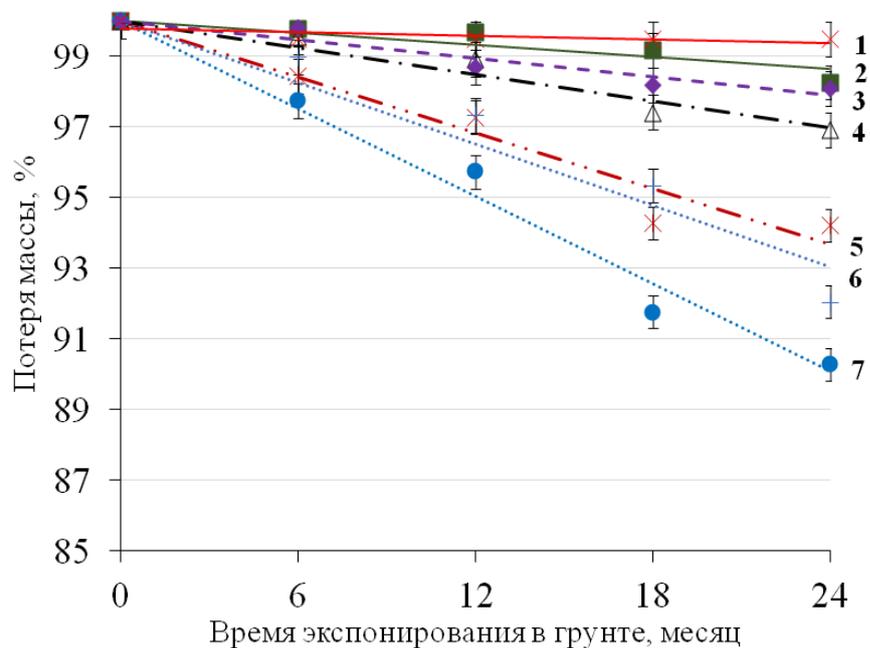


Рисунок 50 – Кинетическая зависимость потери массы после 24 месяца экспонирования при натуральных испытаниях образцов с содержанием ПЛА в матрице (мас. %): **1** – 0, **2** – 70, **3** – 80, **4** – 100, **5** – 30, **6** – 50, **7** – 20.

Из **рисунка 50** видно, что максимальная потеря массы для композиции 20ПЛА:80ПЭНП составляет 11%. В свою очередь, другие композиции, близкие к инверсии фаз, также как и при лабораторных испытаниях показывают снижение массы. Но необходимо учитывать, что для ПЛА желательными условиями для биоразрушения является компостирование, как уже ранее было отмечено в работе [65]. В связи с тем, что тогда при температуре 50-60 °С ПЛА гидролизуется и разрушается активнее с помощью микроорганизмов.

При экспонировании материалов в грунте контроль изменения структуры образцов осуществляли методом ИК-спектроскопии (**рисунок 51**). Для расчета были использованы полосы спектра 755 и 870 см^{-1} , соответствующие колебаниям – С – С– связей кристаллической и аморфной фазы ПЛА [169, 217]. Было рассчитано соотношение полос кристаллической к аморфной фазе ПЛА D_{755}/D_{870} после различного времени воздействия микроорганизмов и внешних факторов. Полученные данные представлены в **таблице 15**.

Таблица 15 – Отношение оптической плотности полос, кристаллической фазы ПЛА к аморфной фазе образцов ПЛА:ПЭНП, находившихся в открытом грунте в течение 24 месяцев.

Время экспонирования, месяцы	D_{755}/D_{870} образцов ПЛА:ПЭНП, мас. %			
	100	70:30	50:50	30:70
0	0,984	1,006	1,016	1,068
6	0,989	1,007	1,019	1,070
12	0,996	1,009	1,021	1,072
18	1,005	1,011	1,026	1,092
24	1,010	1,012	1,030	1,104

Из **таблицы 15** видно, что происходит увеличение отношения оптических плотностей 755 к 870 см^{-1} , что свидетельствует о протекании процесса разрушения аморфной фазы [169]. Чтобы понять, что происходит с кристаллической фазой ПЛА и ПЭНП, был применен метод ДСК.

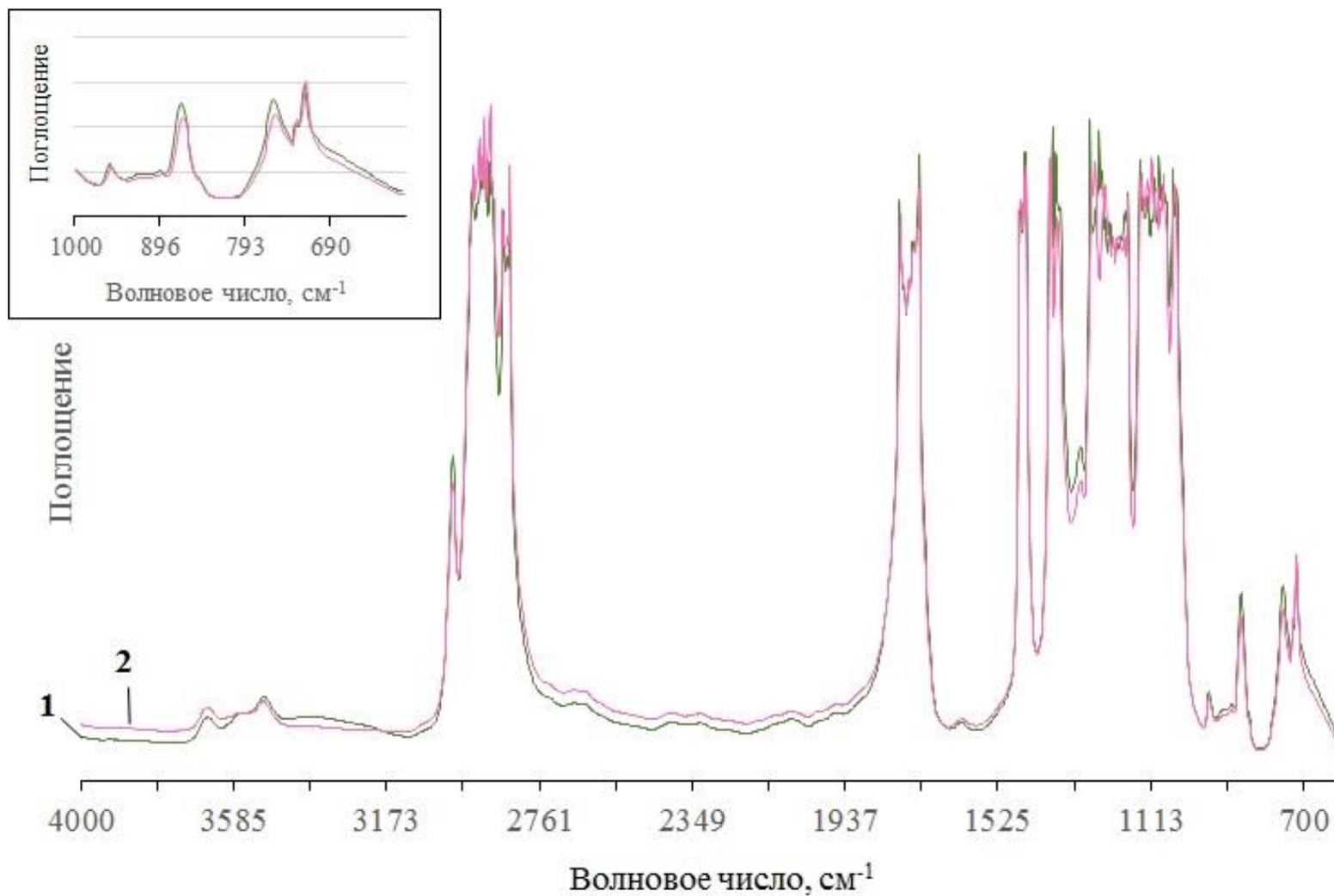


Рисунок 51 – ИК-спектры композиции 50ПЛА:50ПЭНП: **1** – исходный, **2** – после экспонирования в открытом грунте в течение 24 месяцев.

Результаты исследования теплофизических параметров композиций после экспонирования в открытом грунте в течение 24 месяцев представлены в **таблице 16**. Из **таблицы 16** видно, что, несмотря на незначительное снижение температуры плавления ПЛА на 1-2 °С, степень кристалличности снижается на 5-15%, что свидетельствует о протекании процесса разрушения материала.

Таблица 16 – Теплофизические характеристики композиций ПЛА:ПЭНП, находившихся в открытом грунте в течение 24 месяцев.

Состав композиции, мас. %	T _{пл} , °С ±0,5 °С		χ _{кр} , % ±2%	
	Исх.	После 24 месяцев экспонирования	Исх.	После 24 месяцев экспонирования
100ПЛА	165	163	45	40
80ПЛА:20ПЭНП	164:104	162:103	40:17	34:16
70ПЛА:30ПЭНП	163:103	161:103	39:17	35:15
50ПЛА:50ПЭНП	164:103	162:102	53:19	37:16
30ПЛА:70ПЭНП	164:104	162:103	52:17	37:16
20ПЛА:80ПЭНП	163:103	162:103	40:18	38:17
100ПЭНП	105	104	25	24

На основе полученных данных можно сделать вывод о том, что в лабораторных условиях, при постоянной температуре и влажности потеря массы происходит активнее, чем в открытом грунте. Это связано с непостоянством и отрицательными температурами в регионе исследования. Анализ отношения полос 755 к 870 см⁻¹ ИК-спектра и данных ДСК показали, что деструкция протекает как в аморфной фазе матрицы ПЛА, так и в кристаллической.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Не один десяток лет активного применения синтетических полимерных материалов привело к серьезным загрязнениям окружающей среды. Существуют пути разрешения этой проблемы, например, вторичная переработка пластмасс, разработка биоразлагаемых полимеров, получаемых из возобновляемых источников сырья. Биоразлагаемые полимеры, полученные из природного растительного сырья, являются инновационными материалами.

Полилактид – один из перспективных биоразлагаемых полимеров, который разлагается без образования токсичных веществ. Деградация приводит к необратимым изменениям в полимере, пока он окончательно не потеряет свои эксплуатационные свойства и не разложиться. Такая потеря свойств может произойти под влиянием различных процессов, включая гидролиз, фотоокисление, воздействие ферментов микроорганизмов.

Применение полилактида достаточно обширное, особое место он занимает в медицинской отрасли – временные протезы, трехмерные пористые структуры, средства доставки лекарственных препаратов с контролируемым высвобождением, все это возможно получать на основе полилактида. Но, несмотря на это, происходит активное внедрение полилактида в другие отрасли, например, в качестве упаковки.

В результате проведенной работы были разработаны смесевые композиционные материалы на основе полилактида и полиэтилена низкой плотности. Установлены закономерности изменения структуры и свойств в зависимости от состава смеси, а также изучено влияние различных агрессивных факторов на данные смесевые композиции. Из полученных данных можно заключить, что наиболее активный фактор разрушения полилактида – это ультрафиолетовое излучение, хотя вода также относится к таковым факторам. Необходимо отметить, что при попадании в почву полилактид подвергается влиянию комплекса факторов: происходит гидролитическая деструкция, механические повреждения, воздействие ферментов микроорганизмов. В работе

показано, что УФ-излучение активно влияет на структуру полилактида, происходит разрушение кристаллической фазы. В свою очередь, при инкубации в почве сначала разрушается аморфная фаза (**Рисунок 52**).

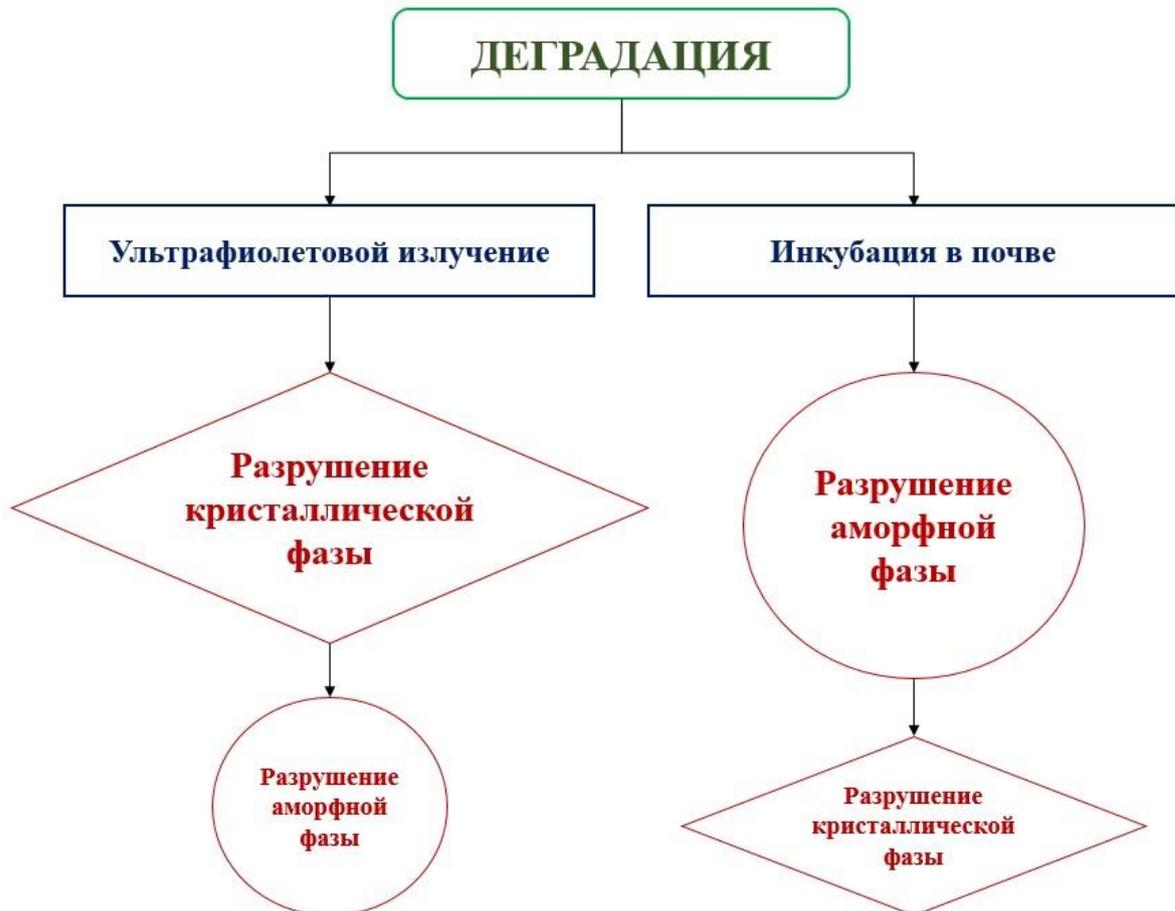


Рисунок 52 – Схема влияния УФ-излучения и почвы на разрушение фаз полилактида.

В заключении необходимо отметить, что из изученных в работе композиций особое внимание стоит уделить композициям состава 20ПЛА:80ПЭНП, 30ПЛА:70ПЭНП в связи с тем, что при таком содержании полилактида появляется способность к биодegradации, но остаются необходимые эксплуатационные свойства. В дальнейшем такие материалы могут применяться в упаковочной промышленности. В перспективе использование вторичных полимеров позволит сократить производство синтетических полимеров. В работе

показано, что использование вторичного полиэтилена в количестве до 30 мас. % – это смесевые композиции 30ПЛА:50ПЭНП:20ПЭНП_с, 30ПЛА:40ПЭНП:30ПЭНП_с, также обладают достаточными физико-механическими свойствами, для применения в различных областях народного хозяйства.

ВЫВОДЫ

1. Получены гетерофазные смесевые композиции полилактид–полиэтилен низкой плотности в широком диапазоне составов. Изучено влияние состава смеси на структуру и свойства композитов. На количественном уровне установлено, что в смесях, близких к инверсии фаз, происходит существенное изменение структуры и свойств композиций.

2. Изучено влияние различных факторов, таких как кислород, ультрафиолет, вода, температура и микробиота почвы, на деструкцию полимерных смесей на основе биоразлагаемого полимера – полилактида (ПЛА) и синтетического полимера – полиэтилена низкой плотности (ПЭНП).

3. Установлены закономерности термоокислительной деструкции исследуемых композиционных материалов ПЛА:ПЭНП. Показано, что величина параметра $(\frac{k_2}{\sqrt{k_6}})_{эф}$ зависит от содержания компонентов ПЛА и ПЭНП: при 80 и 110 °С в смесевых композициях с уменьшением содержания ПЭНП значение $(\frac{k_2}{\sqrt{k_6}})_{эф}$ снижается в 1,5-2,5 раза по сравнению с чистым ПЭНП. Величина эффективной энергии активации окисления смесей ниже в 1,3 - 1,5 раза по сравнению с аналогичной величиной полилактида и полиэтилена низкой плотности.

4. Показано, что введение состаренного полиэтилена низкой плотности (ПЭНП_с) влияет на структуру и свойства композиций. Физико-механические характеристики полимерных смесей снижаются при добавлении более 30 мас.% ПЭНП_с. Установлено, что добавка ПЭНП_с заметно ускоряет начальную стадию термоокисления смесей, и изменяет кинетические параметры процесса окисления. Эффективная энергия активации процесса окисления уменьшается при увеличении содержания ПЭНП_с приблизительно на 12%. Значение величины $(\frac{k_2}{\sqrt{k_6}})_{эф}$, по сравнению с исходной композицией 30ПЛА:70ПЭНП, повышается на 18-22%.

5. Выявлены особенности деградации композиций при УФ-излучении: в независимости от длины волны (254 и 365 нм), происходит более значимое разрушение кристаллической фазы в матрице ПЛА по сравнению с термическим окислением и биодegradацией, что приводит к ухудшению физико-механических свойств исследуемых смесей. В свою очередь на полиэтилен УФ-излучение не оказывает значительного воздействия.

6. Исследована динамика биодеструкции композиций под влиянием микроорганизмов почвы в лабораторных условиях и натуральных испытаниях. Максимальная потеря массы наблюдается у композиций составов, близких к инверсии фаз, и достигает 18% в лабораторном грунте за 12 месяцев и около 10% в открытом грунте на полигоне за 24 месяца. Показано, что при биодеструкции в почве в матрицах полимеров происходит разрушение как аморфной, так и кристаллической фазы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ИК – инфракрасный

ПЛА – полилактид

ПТР – показатель текучести расплава

ПЭНП_с – полиэтилен низкой плотности состаренный

ПЭНП – полиэтилен низкой плотности

ПА – полиамид

ПГБ - полигидроксibuтират

ТГА – термогравиметрический анализ

УФ-излучение – ультрафиолетовое излучение

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЯМР-спектроскопия – спектроскопия ядерного магнитного резонанса

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп

$T_{пл}$ – температура плавления

T_c – температура стеклования

$\Delta H_{пл}$ – энтальпия плавления

$\chi_{кр}$ – степень кристалличности

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee S.H. Biodegradation of polylactic acid (PLA) fibers using different enzymes / S.H. Lee, I.Y. Kim, W.S. Song // *Macromolecular Research*. – 2014. – V. 22. – pp. 657-663.
2. Weiwei J.R., Hugh Gong R., Hogg P.J. Poly (lactic acid) fibre reinforced biodegradable composites / J.R. Weiwei, R. Hugh Gong, P.J. Hogg // *Composites: Part B: Engineering*. – 2014. – V. 62 – pp. 104-112.
3. Жильцов А.С. Структура нанокompозитов на основе термодинамически совместимых компонентов полилактид – модифицированный силиказоль / А.С. Жильцов, И.Б. Мешков, Т.С. Куркин, О.Б. Горбацевич, В.В. Казакова, А.А. Аскадский, О.А. Серенко, А.Н. Озерин, А.М. Музафаров // *Российские нанотехнологии*. – 2013. – Т. 8. – № 9-10. – С. 66-74..
4. Raquez J.-M. Polylactide (PLA)-based nanocomposites / J.-M. Raquez, Y. Habibi, M. Murariu, P. Dubois // *Progress in Polymer Science*. – 2013. – V. 38. – pp. 1504-1542.
5. Farrington D.W. Poly (lactic acid) fibres. / D.W. Farrington // Blackburn RS, editor. *Biodegradable and sustainable fibres*. Cambridge: Woodhead publishing limited. – 2005. – pp. 191-220.
6. Henton D. Polylactic acid technology / D. Henton, P. Gruber // *Natural fibres, biopolymer, and biocomposites*. – 2005. – pp. 527-579.
7. Okada M. Chemical syntheses of biodegradable polymers / M. Okada // *Progress in Polymer Science*. – 2002. – V. 27. – pp. 87-133.
8. Podzorova M.V. Kinetics of thermo-oxidative degradation of polymer blends based on polylactide / M.V. Podzorova, Yu.V. Tertyshnaya, A.A. Popov, Nikolaeva S.G. // *AIP Conference Proceedings*, –2019. – V.2167. – 020280.
9. Тертышная Ю.В. Деструкция поли-3-гидроксibuтирата и смесей на его основе под действием ультрафиолета и воды / Ю.В. Тертышная, Л.С. Шибряева // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 2013. – Т. 55. – № 3. – С. 363.

10. Olewnik-Kruszkowska E. Biodegradation of polylactide-based composites with an addition of a compatibilizing agent in different environments / E. Olewnik-Kruszkowska, A Burkowska-But, I Tarach, Ma Walczak, E Jakubowska // *International Biodeterioration & Biodegradation*. – 2020. – V. 147. – pp. 104840.
11. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров / В.Н. Кулезнев. – М.: Химия, 1980. – 304 с.
12. Тертышная Ю.В. Закономерности термоокисления смесей на основе поли-3-оксибутирата. Структурные эффекты: дис. ...канд. хим. наук: 02.00.04 / Тертышная Юлия Викторовна; [Место защиты: ИБХФ РАН]. – Москва, 2004. – 122 с.
13. Полимерные смеси. Том 1: Систематика / Под. ред. Д.Р. Пола, К.Б. Бакнелла. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 618 с.
14. Ratto J.N. Phase behavior study of chitosan- polyamide blends / J.N. Ratto, C.C. Chen, R.V. Blumstein // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1996. – V. 59. – № 9. – pp. 1451-1461.
15. Платэ Н.А. Макромолекулярные реакции в расплавах и смесях полимеров / Н.А. Платэ, А.Д. Литманович, Я.В. Кудрявцев. – М.: Наука, 2008. – 380 с.
16. Мещанкина М.Ю. Биоразлагаемые смеси, полученные реакционным смешением полилактида и полиамида-6 / М.Ю. Мещанкина, Я.А. Кузнецова, М.А. Щербина, С.Н. Чвалун // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2016. – Т. 58. – № 2. – С. 167-179.
17. Kucharczyk P. Correlation of morphology and viscoelastic properties of partially biodegradable polymer blends based on polyamide 6 and polylactide copolyester / P. Kucharczyk, O. Otgonzul, T. Kitano, A. Gregorova, D. Kreuh, U. Cvelbar, V. Sedlarik, P. Saha // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. – 2012. – V. 51. – № 14. – P. 1432.
18. Sedlarik V. Wood of phase arrangement on solid state mechanical and thermal properties of polyamide 6/polylactide based co-polyester blends / V. Sedlarik, O. Otgonzul, T. Kitano, A. Gregorova, M. Hrabalova, I. Junkar, U. Cvelbar, M.

- Mozetic, P. Saha // *Journal of Macromolecular Science B.* – 2012. – V. 51. – № 5. – P. 982.
19. Тертышная Ю.В. Закономерности термоокисления смесей на основе поли-3-оксибутирата. Структурные эффекты: автореф. ...канд. хим. наук: 02.00.04 / Тертышная Юлия Викторовна; [Место защиты: ИБХФ РАН]. – Москва, 2004. – 24 с
 20. Paul D. *Polymer Blends* / Paul, D. Newman S. – New York: Acad.Press., 1978.
 21. Липатов Ю.С. Исследование плотности упаковки макромолекул в граничных слоях полимеров / Ю.С. Липатов, Е.Г. Мойся, Г.М. Семенович // *Высокомолекулярные соединения. Серия. А.* – М.: Академкнига, 1977. – Т. 19. – № 1. – С. 125-128.
 22. Шилов В.В. Структура межфазных слоев в несовместимых многокомпонентных полимерных системах (обзор) / В.В. Шилов, В.В. Цукрук, Ю.С. Липатов // *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* – 1984. – Т. 26. – № 7. – С. 1347-1364.
 23. Эмануэль Н.М. Доклады АН СССР / Н.М. Эмануэль, А.П. Марьин, С.Г. Кирюшкин, Ю.В. Моисеев, Ю.А. Шляпников. – 1985. – 280 с.
 24. Эмануэль Н.М. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров / Н.М. Эмануэль, А.Л. Бучаченко. – М.: Наука, 1988. – 368 с.
 25. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах / Ю.С. Липатов. – Киев: Наукова думка, 1980. – 260 с.
 26. Чалых А.Б. Диффузия в полимерных смесях / А.Б. Чалых. – М.: Химия, 1987. – 312 с.
 27. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров / Ю.С. Липатов. – Киев: Наукова думка, 1984. – 344 с.
 28. Липатов Ю.С. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем / Ю.С. Липатов. – Киев: Наукова думка, 1986. – Т.1, 2.

29. Тертышная Ю.В. Структура и свойства смесей поли-3-оксибутирата и этиленпропиленового сополимера / Ю.В. Тертышная, А.А. Ольхов, Л.С. Шибряева // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б.* – 2002. – Т.44. – № 11. – С. 2043-2047.
30. Роговина С. З. Биоразлагаемые полимерные композиции на основе полилактида и целлюлозы / С. З. Роговина, К. В. Алексанян, А. А. Косарев, Н. Е. Иванушкина, Э. В. Прут, А. А. Берлин // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б.* – 2016. – Т. 58. – № 1. – С. 43-52.
31. Роговина С.З. Исследование механических свойств, морфологии и биоразлагаемости композиций полилактида с полисахаридами / С.З. Роговина, К.В. Алексанян, А.Я. Горенберг, Ю.И. Дерябина, Е.П. Исакова, Э.В. Прут, А.А. Берлин // *Химия растительного сырья.* – 2015. – № 1. – С. 29-39.
32. Роговина С.З. Влияние олигомеров полиэтиленгликоля на механические свойства и биоразлагаемость композиций на основе полилактида и полисахаридов / С. З. Роговина, К. В. Алексанян, А. Я. Горенберг, Э. В. Прут // *Известия Волгоградского государственного технического университета.* – 2015. – № 7 (164). – С. 68-71.
33. Ramot Y. Biocompatibility and safety of PLA and its copolymers / Y. Ramot, M. Haim-Zada, A. J. Domb, A. Nyska // *Advanced Drug Delivery Reviews.* – 2016. – № 107. – pp. 153-162.
34. Shah A.A. Biological degradation of plastics: a comprehensive review/ A.A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, S. Ahmed // *Biotechnology Advances.* – 2008. – № 26. – pp. 246-265.
35. Carrasco F. Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties / F. Carrasco , P. Pagès, J. Gámez-Pérez, O.O. Santana, M.L. MasPOCH // *Polymer Degradation and Stability.* – 2010. – V. 95 – pp. 116-125.

36. Grijpma D.W. (Co)polymers of L-lactide. 1. Synthesis, thermal properties and hydrolytic degradation / D.W. Grijpma, A.J. Pennings // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1994. – V. 195. – № 5. – pp. 1633-1647.
37. Perego G. Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties / G. Perego, G.D. Cella, C. Bastioli // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1996. – V. 59. – № 1. – pp. 37-43.
38. Sinclair R.G. The case for polylactic acid as a commodity packaging plastic / R.G. Sinclair // *Journal of Macromolecular Science. Part A. Pure and Applied Chemistry*. – 1996. – V. 33. – № 5. – pp. 585-597.
39. Yang X. Synthesis and properties of collagen/polylactic acid blends / X. Yang, M. Yuan, W. Li, G. Zhang // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2004. – V. 94. – № 4. – pp. 1670-1675.
40. Подзорова М.В. Экологически безопасные пленки на основе поли-3-гидроксibuтирата и полилактида / М.В. Подзорова, Ю.В. Тертышная, А.А. Попов // *Химическая физика*. – 2014. – Т. 33. – № 9. – С. 57–64.
41. Madhavan Nampoothiri K. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research / K. Madhavan Nampoothiri, Nimisha Rajendran Nair, Rojan Pappu John. // *Bioresource Technology*. – 2010. – V. 101. – pp. 8493–8501.
42. Auras R. An overview of polylactides as packaging materials / R. Auras, B. Harte, S. Selke // *Macromolecular Bioscience*. – 2004. – № 4. – pp. 835-864.
43. Bang G. Biodegradable poly(lactic acid)-based hybrid coating materials for food packaging films with gas barrier properties / G. Bang, S. Woo Kim // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2012. – № 18. – pp. 1063-1068.
44. Castro-Aguirre E. Poly(lactic acid) – Mass production, processing, industrial applications, and end of life / E. Castro-Aguirre, F. Iñiguez-Franco, H. Samsudin, X. Fang, R. Auras // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2016. – V. 107. – pp. 333-366.

45. Savioli Lopes M. Poly (Lactic Acid) Production for Tissue Engineering Applications / M. Savioli Lopes, A.L. Jardini, R. Maciel Filho, // *Procedia Engineering*. – 2012. – № 42. – pp. 1402-1413.
46. Farah S. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review / S. Farah, D.G. Anderson, R. Langer // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2016. – № 107. – pp. 367-392.
47. Рыбкина С.П. Основные направления в области создания биоразлагаемых термопластов / С.П. Рыбкина, В.А. Пахаренко, Т.С. Шостак, В.В. Пахаренко // *Пластические массы*. – 2008. – № 10. – С. 47-53.
48. Tabi T. Crystalline structure of annealed polylactic acid and its relation to processing / T. Tabi, Saj I. E., F. Szabo, Luyt A. S., Kovacs J. G. // *eXPRESS Polymer Letters*. – 2010. – № 10. – pp. 659-668.
49. Pometto A.L. Degradation of Polylactic Acid (PLA) Plastic in Costa Rican Soil and Iowa State University Compost Rows / A.L. Pometto, A. Gadea-Rivas, Kai-Lai G. // *Journal of Environmental Polymer Degradation*. – 1999. – № 4. – pp. 173-177.
50. Jang W.Y. Thermal properties and morphology of biodegradable PLA/Starch compatibilized blends / W.Y. Jang, B.Y. Shin, T.J. Lee, R. Narayan // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2007. – № 3. – pp. 457-464.
51. Peelman N. Heat resistance of new biobased polymeric materials, focusing on starch, cellulose, PLA and PHA / N. Peelman, P. Ragaert, K. Ragaert, B.D. Meulenaer, F. Devlieghere, L. Cardon // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2015. – № 132. – 42305.
52. Sawyer D.J. Bioprocessing; no longer a field of dreams / D.J. Sawyer // *Macromolecular Symposia*. – 2003. – № 201. – pp. 271-281.
53. Rasal R.M. Poly(lactic acid) modifications / R.M. Rasal, A.V. Janorkar, D.E. Hirta // *Progress in Polymer Science*. – 2010. – № 35 – pp. 338-356.

54. Rasal R.M. Toughness decrease of PLA–PHBHHx blend films upon surface-confined photo polymerization / R.M. Rasal, D.E. Hirt // *Journal of Biomedical Materials Research. Part A.* – 2008. – № 88 – pp. 1079-1086.
55. Мишкин С.И. Материалы с улучшенными свойствами на основе полимолочной кислоты: дис. ...канд. хим. наук: 05.17.06 / Мишкин Сергей Игоревич; [Место защиты: Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева]. – Москва, 2013. – 137 с.
56. Lasprilla A.J.R. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices — a review / A.J.R. Lasprilla, G.A.R. Martinez, B.H. Lunelli, A.L. Jardini, R.M. Filho // *Biotechnology Advances.* – 2012. – № 30. – pp. 321-328.
57. Murariu M. PLA composites: From production to properties / M. Murariu, P. Dubois // *Advanced Drug Delivery Reviews.* – 2016. – № 107. – pp. 17-46.
58. Madhavan Nampoothiri K. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research / K. Madhavan Nampoothiri, N.R. Nair, R.P. John // *Bioresource Technology.* – 2010. – № 101. – pp. 8493-8501.
59. Slomkowski S. Polylactides—an overview / S. Slomkowski, S. Penczek, A. Duda // *Polymers for Advanced Technologies.* – 2014. – № 25. – pp. 436-447.
60. Silvino A.C. Preparation of PLLA/PDLA stereocomplexes using a novel initiator based on Mg(II) and Ti(IV) alkoxides / A.C. Silvino, P.S. Corrêa, M.L. Dias // *Journal of Applied Polymer Science.* – 2014. – № 131. – 40771.
61. Masutani K., Kimura Y. Chapter 1 PLA synthesis. From the monomer to the polymer, poly(lactic acid) science and technology: Processing, Properties, Additives and Applications. The Royal Society of Chemistry. – 2015. – pp. 1-36.
62. Фомин В.А. Исследование процесса получения полимолочной кислоты - базового полимера биоразлагаемых пластиков / В.А. Фомин, Л. П. Коровин, Л.Н. Белодед, Ю.А. Курский, С.И.Шкуренко, Е.В. Монахова, А.Г. Петров // *Пластические массы.* – 2009. – № 12. – С. 11-14.

63. Tokiwa Y. Biodegradability and biodegradation of poly(lactide) / Y. Tokiwa, B. P. Calabia // *Applied Microbiology and Biotechnology*. – 2006. – № 72. – pp. 244-251.
64. Lunt J. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers / J. Lunt // *Polymer Degradation and Stability*. – 1998. – № 59. – pp. 145-152.
65. Ohkita T. Thermal degradation and biodegradability of poly(lactic acid)/corn starch biocomposites / T. Ohkita, S.H. Lee // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2006. – № 100. – pp. 3009-3017.
66. Pranamuda H. Polylactide degradation by an *Amycolatopsis* sp. / H. Pranamuda, Y. Tokiwa, H. Tanaka // *Applied and Environmental Microbiology*. – 1997. – № 63. – pp.1637-1640.
67. Tokiwa, Y. Biodegradability and biodegradation of polyesters / Y. Tokiwa, B.P. Calabia // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2007. – № 15. – pp. 259-267.
68. de Jong S.J. New insights into the hydrolytic degradation of poly(lactic acid): participation of the alcohol terminus / S.J. de Jong, E.R. Arias, D.T.S. Rijkers, C.F. van Nostrum, J.J. Kettenes-van den Bosch, W.E. Hennink // *Polymer*. – 2001. – № 42. – pp. 2795-2802.
69. Tsuji H. Poly(L-lactide). IX. Hydrolysis in acid media / H. Tsuji, K. Nakahara // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2002 – № 86. – pp. 186-194.
70. Pattanasuttichonlakul W. Accelerating biodegradation of PLA using microbial consortium from dairy wastewater sludge combined with PLA-degrading bacterium / W. Pattanasuttichonlakul, N. Sombatsompop, B. Prapagdee// *International Biodeterioration & Biodegradation*. – 2018. – V. 132. – pp. 74–83.
71. Qi X. New advances in the biodegradation of poly(lactic) acid / X. Qi, Y. Ren, X. Wang // *International Biodeterioration & Biodegradation*. – 2017. – № 117. – pp. 215-223.

72. Nampoothiri K.M. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research / K.M. Nampoothiri, N.R. Nair, R.P. John // *Bioresource Technology*. – 2010. – № 101. – pp. 8493-8501.
73. Jeon H. J. Biodegradation of poly(L-lactide) (PLA) exposed to UV irradiation by a mesophilic bacterium / H. J. Jeon, M.N. Kim // *International Biodeterioration & Biodegradation*. – 2013. – № 85. – pp. 289-293.
74. Olewnik-Kruszkowska E. Degradation of polylactide composites under UV irradiation at 254 nm / E. Olewnik-Kruszkowska, I. Koter, J. Skopinska-Wisniewskab, J. Richert // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2015. – № 311. – pp. 144-153.
75. Jiang L. Comparison of polylactide/nano-sized calcium carbonate and polylactide/montmorillonite composites: reinforcing effects and toughening mechanisms / L. Jiang, J. Zhang, M.P. Wolcott // *Polymer*. – 2007. – № 48. – pp. 7632-7644.
76. Olewnik-Kruszkowska E. Effect of ozone exposure on thermal and structural properties of polylactide based composites / E. Olewnik-Kruszkowska, J. Nowaczyk, K. Kadac // *Polymer Testing*. – 2016. – № 56. – pp. 299-307.
77. Santonja-Blasco L. Comparative thermal, biological and photodegradation kinetics of polylactide and effect on crystallization rates / L. Santonja-Blasco, A. Ribes-Greus, R.G. Alamo // *Polymer Degradation and Stability*. – 2013. – № 98. – pp. 771-784.
78. Kopinke F.-D. Mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(lactic acid) and poly(β -hydroxybutyric acid) / F.-D. Kopinke, K. Mackenzie // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 1997. – № 40. – pp.43-53.
79. Kopinke F.-D. Thermal decomposition of biodegradable polyesters—I: poly(β -hydroxybutyric acid) / F.-D. Kopinke, M. Remmler, K. Mackenzie // *Polymer Degradation and Stability*. – 1996. – № 52. – pp. 25-38.

80. Moataz A. Elsayy Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites / Moataz A. Elsayy, Ki-Hyun Kim, Jae-Woo Park, Akash Deep // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. – № 79. – pp.1346-1352.
81. Li M.-X. Effect of reinforcing particles on hydrolytic degradation behavior of poly (lactic acid) composites / M.-X. Li, S.-H. Kim, S.-W. Choi, K. Goda, W.-I. Lee // *Composites Part B*. – 2016. – № 96. – pp. 248-254.
82. Rapacz-Kmita A. Effect of clay mineral on the accelerated hydrolytic degradation of polylactide in the polymer/clay nanocomposites / A. Rapacz-Kmita, E. Stodolak-Zych, B. Szaraniec, M. Gajek, P. Dudek // *Materials Letters*. – 2015. – № 146. – pp. 73–76.
83. Wan L. Conceiving a feasible degradation model of polylactic acid-based composites through hydrolysis study to polylactic acid/wood flour/polymethyl methacrylate / L. Wan, C. Li, C. Sun, S. Zhou, Y. Zhang // *Composites Science and Technology*. – 2019. – № 181. – P. 107675.
84. Tsuji H. Poly(Lactic Acid). Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications: Hydrolytic degradation / R. Auras, L.T. Lim, S. Selke, H. Tsuji // New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2010. – pp. 345-381.
85. Fischer E. Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions / E. Fischer, H.J. Sterzel, G. Wegner // *Colloid and Polymer Science*. – 1973. – № 251. – pp. 980-990.
86. Gardette M. Photooxidation of polylactide/calcium sulphate composites / M. Gardette, S. Thérias, J.L. Gardette, M. Murariu, P. Dubois // *Polymer Degradation and Stability*. – 2011. – № 96. – pp. 616-623.
87. Круль Л.П. Структура и физико- механические свойства биodeградируемых материалов на основе полилактидов / Л.П. Круль, Д.А. Белов, Г.В. Бутовская // *Вестник БГУ*. – 2011. – № 3. – С.6-11.
88. Garlotta D. A literature review of poly(lactic acid) / D. Garlotta // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2002. – № 9. – pp. 63-84.

89. Jakubowicz I. Evaluation of the rate of abiotic degradation of biodegradable polyethylene in various environments / I. Jakubowicz, N. Yarahmadi, H. Petersen // *Polymer Degradation and Stability*. – 2006. – № 91. – pp. 1556-1562.
90. Matko Sz. Flame retardancy of biodegradable polymers and biocomposites / Sz. Matko, A. Toldy, S. Keszei, P. Anna, Gy. Bertalan, Gy. Marosi // *Polymer Degradation and Stability*. – 2005. – № 88. – pp. 138-145.
91. Клинков А.С. Утилизация и вторичная переработка тары и упаковки из полимерных материалов / А.С. Клинков, П.С. Беляев, В.К. Скуратов, М.В. Соколов, В.Г. Днюлько. – М.: Издательство ТГТУ, 2010. – 358 с.
92. Фомин В.А. Состояния и направления развития работ по получению биоразлагаемых полимеров из полимолочной кислоты / В.А. Фомин, С.А. Завражнов // *Пластические массы*. – 2012. – № 3. – С. 56-64.
93. Любешкина, Е.Г. Вторичная переработка полимерной упаковки в России и за рубежом / Е.Г. Любешкина // *Полимерные материалы*. – 2012. – № 3. – С. 4-17.
94. Богданов А. Биополимеры: варианты и возможности / А. Богданов // *Пластикс*. – 2012. – № 1-2. – С 160-166.
95. Власов С.В. Биоразлагаемые полимерные материалы / С.В. Власов, А.А. Ольхов // *Полимерные материалы*. – 2006. – № 10. – С. 28-33.
96. Буряк В.П. Биополимеры настоящее и будущее / В.П. Буряк // *Полимерные материалы*. – 2005. – № 11. – С 10-12.
97. Nayak P.L. Biodegradable polymers: opportunities and challenges / P.L. Nayak // *Journal of Macromolecular Science*. – 1999. – № 3. – pp. 481-505.
98. Власов С.В. Биоразлагаемые полимерные материалы / С.В. Власов, А.А. Ольхов // *Полимерные материалы*. – 2006. – № 8. – С. 35-38.
99. Miertus, S. Environmentally degradable plasties and waste management / S. Miertus, R. Xin // *Polymery*. – 2002. – № 7-8. – pp. 545-550.

100. Imre B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends / B. Imre, B. Pukanszky // *European Polymer Journal*. – 2013. – V. 49. – № 6. – pp. 1215-1233.
101. Bucci D.Z. Biodegradation and physical evaluation of PHB packaging. / D.Z. Bucci, LBB Tavares, I. Sell // *Polymer Testing*. – 2007 – V. 26. – № 7. – pp. 908–915.
102. Bittmann B. Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/clay nanocomposites for replacement of mineral oil based materials / B. Bittmann, R. Bouza, L. Barral, J. Diez, C. Ramirez // *Polymer Composite*. – 2013. – V. 34. – № 7. – pp. 1033-1040.
103. Graupner N. A comparison of the mechanical characteristics of kenaf and lyocell fibre reinforced poly(lactic acid) (PLA) and poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) composites / N. Graupner, J. Müssig // *Composites: Part A*. – 2011. – V. 42. – pp. 2010-2019.
104. Lim J.S. Effect of composition ratio on the thermal and physical properties of semicrystalline PLA/PHB-HHx composites / J.S. Lim, Ku-il Park, G.S. Chung, J.H. Kim // *Materials Science and Engineering C*. – 2013. – V. 33 – pp. 2131-2137.
105. Blümm E. Miscibility, crystallization and melting of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(l-lactide) blends / E. Blümm, A.J. Owen // *Polymer*. – 1995. – V. 36. – № 21. – pp. 4077-4081.
106. Arrieta M.P. Disintegrability under composting conditions of plasticized PLA-PHB blends / M.P. Arrieta , J. López, E. Rayón, A. Jiménez // *Polymer Degradation and Stability*. – 2014. – V. 108. – pp. 307-318.
107. Zhang M. Blending polylactic acid with polyhydroxybutyrate: the effect on thermal, mechanical, and biodegradation properties / M. Zhang, N.L. Thomas // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2011. – V. 30. – № 2. – pp. 67–79.
108. Arrieta M.P. Effect of chitosan and catechin addition on the structural, thermal, mechanical and disintegration properties of plasticized electrospun PLA-PHB

- biocomposites / M.P. Arrieta, J. Lopez, D. Lopez, J.M. Kenny, L. Peponi // *Polymer Degradation and Stability*. – 2016. – V. 132. – pp. 145-156.
109. Abdelwahab M.A. Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA-PHB blends / M.A. Abdelwahab, A. Flynn, B.-S. Chiou, S. Imam, W. Orts, E. Chiellini // *Polymer Degradation and Stability*. – 2012. – V. 97. – pp. 1822-1828.
110. Zhang L. Miscibility, crystallization and morphology of poly(β -hydroxybutyrate)/poly(d,l-lactide) blends / L. Zhang, C. Xiong, X. Deng// *Polymer*. – 1999. – V. 37. – № 2. – pp. 235-241.
111. Arrieta M.P. Ternary PLA–PHB–Limonene blends intended for biodegradable food packaging applications / M.P. Arrieta, J. López, A. Hernández, E. Rayón // *European Polymer Journal*. – 2014. – V. 50. – pp. 255-270.
112. Arrieta M.P. Biodegradable electrospun bionanocomposite fibers based on plasticized PLA–PHB blends reinforced with cellulose nanocrystals / M.P. Arrieta, J. López, D. López, J.M. Kenny, L. Peponi // *Industrial Crops and Products*. – 2016. – V 93. – pp. 290-301.
113. Fortunati E. Ternary PVA nanocomposites containing cellulose nanocrystals from different sources and silver particles: part II. / E. Fortunati, F. Luzi, D. Puglia, A. Terenzi, M. Vercellino, L. Visai // *Carbohydrate Polymers*. – 2013. – V. 97. – pp. 837-848.
114. Fortunati E. Multifunctional bionanocomposite films of poly(lactic acid), cellulose nanocrystals and silver nanoparticles / E. Fortunati, I. Armentano, Q. Zhou, A. Iannoni, E. Saino, L. Visai // *Carbohydrate Polymers*. – 2012. –V. 87. – pp. 1596-1605.
115. Martínez-Sanz M. High-barrier coated bacterial cellulose nanowhiskers films with reduced moisture sensitivity / M. Martínez-Sanz, A. Lopez-Rubio, J.M. Lagaron // *Carbohydrate Polymers*. – 2013. – V. 98. – pp. 1072-1082.
116. Ambrosio-Martín J. Melt polycondensation to improve the dispersion of bacterial cellulose into polylactide via melt compounding: enhanced barrier and

- mechanical properties / J. Ambrosio-Martín, M.J. Fabra, A. Lopez-Rubio, J.M. Lagaron // *Cellulose*. – 2015. – № 22. – pp. 1201-1226.
117. Jaszkievicz A. Improving the mechanical performance of PLA composites with natural, man-made cellulose and glass fibers—a comparison to PP counterparts / A. Jaszkievicz, A.K. Bledzki, P. Franciszczak // *Polymer*. – 2013. – № 58. – pp. 435-442.
118. Graupner N. Procedural influences on compression and injection moulded cellulose fibre-reinforced polylactide (PLA) composites: Influence of fibre loading, fibre length, fibre orientation and voids / N. Graupner, G. Ziegmann, F. Wilde, F. Beckmann, J. Müssig, // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2016. – № 81. – pp. 158-171.
119. Dai X. Fabricating highly reactive biobased compatibilizers of epoxidized citric acid to improve the flexural properties of polylactide/microcrystalline cellulose blends / X. Dai, Z. Xiong, S. Ma, C. Li, J. Wang, H. Na, J. Zhu // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2015. – № 54. – pp. 3806-3812.
120. Lin S. Mechanical properties and morphology of biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends compatibilized by transesterification / S. Lin, W. Guo, C. Chen, J. Ma, B. Wang // *Materials and Design*. – 2012. – № 36. – pp. 604-608.
121. Garcia N. L. Biodegradable materials from grafting of modified PLA onto starch nanocrystals / N. L. Garcia, M. Lamanna, N. D'Accorso, A. Dufresne, M.I. Aranguren, S. Goyanes // *Polymer Degradation and Stability*. – 2012. – V. 97. – № 10. – pp. 2021-2026.
122. Battegazzore D. Plasticizers, antioxidants and reinforcement fillers from hazelnut skin and cocoa by-products: Extraction and use in PLA and PP / D. Battegazzore, S. Bocchini, J. Alongi, A. Frache // *Polymer Degradation and Stability*. – 2014. – № 108. – pp. 297-306.

123. Ya-nan Wang Characterization of interfacial compatibility of polylactic acid and bamboo flour (PLA/BF) in biocomposites / Ya-nan Wang, Yun-xuan Weng, Lei Wang // *Polymer Testing*. – 2014 – № 36. – pp. 119-125.
124. Yang Y. Effect of oxidized wood flour as functional filler on the mechanical, thermal and flame-retardant properties of polylactide biocomposites / Y. Yang, L. Haurie, J. Wen, S. Zhang, A. Ollivier, De-Yi Wang // *Industrial Crops and Products*. – 2019. – № 130. – pp. 301-309.
125. Faludi G. Improving interfacial adhesion in pla/wood biocomposites / G. Faludi, G. Dora, K. Renner, J. Móczó, B. Pukánszky // *Composites Science and Technology*. – 2013. – № 89. – pp. 77–82.
126. Shih Y.-F. Polylactic acid /banana fiber biodegradable green composites / Y.-F. Shih, C-C. Huang // *Journal of Polymer Research*. – 2011. – V. 18. – № 6. – pp. 2335-2340.
127. Gerard T Morphology and molten-state rheology of polylactide and polyhydroxyalkanoate blends / T. Gerard, T. Budtova // *European Polymer journal*. – 2012. – № 48. – pp. 1110-1117.
128. Takayama T. Effect of annealing on the mechanical properties of PLA/PCL and PLA/PCL/LTI polymer blends / T. Takayama, M. Todo, H. Tsuji // *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. – 2011. – № 4. – pp. 255-260.
129. Pongtanayut K. The Effect of Rubber on Morphology, Thermal Properties and Mechanical properties of PLA/NR and PLA/ENR blends / K. Pongtanayut, C. Thongpin, O. Santawitee // *Energy Procedia*. – 2013. – № 34. – pp. 888-897.
130. Xu C. Physical blend of PLA/NR with co-continuous phase structure: Preparation, rheology property, mechanical properties and morphology / C. Xu, D. Yuan, L. Fu, Y. Chen // *Polymer Testing*. – 2014. – № 37. – pp. 94-101.
131. Talbamrung T. Effect of Peroxide and Organoclay on Thermal and Mechanical Properties of PLA in PLA/NBR melted blend / T. Talbamrung, C. Kasemsook, W. Sangtean, S. Wachirahuttapong, C. Thongpin // *Energy Procedia*. – 2016. – № 89. – pp. 274-281.

132. Bitinis N. Structure and properties of polylactide/natural rubber blends / N. Bitinis, R. Verdejo, P. Cassagnanau, M.A. Lopez-Manchado // *Materials Chemistry and Physics*. – 2011. – № 129. – pp. 823-831.
133. Bijarimi M. Mechanical, thermal and morphological properties of poly(lactic acid)/ epoxidized natural rubber blends / M. Bijarimi, S. Ahmad, R. Rasid// *Journal of Elastomers and Plastics*. – 2014. – V.46. – №4. – pp. 338-354.
134. Sessini V. Effect of the addition of polyester-grafted-cellulose nanocrystals on the shape memory properties of biodegradable PLA/PCL nanocomposites / V. Sessini, I. Navarro-Baena, M. P. Arrieta, F. Dominici, D. Lopez, L. Torre, J. M. Kenny, P. Dubois, J.-M. Raquez, L. Peponi // *Polymer Degradation and Stability*. – 2018. – № 152. – pp. 126-138.
135. Matta A.K. Preparation and Characterization of Biodegradable PLA/PCL Polymeric Blends / A.K. Matta, Dr.R. Umamaheswara Rao, Dr.K.N.S. Suman, Dr.V. Rambabu // *Procedia Materials Science*. – 2014. – № 6. – pp. 1266-1270.
136. Wachirahuttapong S. Effect of PCL and compatibility contents on the morphology, crystallization and mechanical properties of PLA/PCL blends / S. Wachirahuttapong, C. Thongpin, N. Sombatsompop // *Energy Procedia*. – 2016. – № 89. – pp. 198-206.
137. Fenni S.E. Crystallization and self-nucleation of PLA, PBS and PCL in their immiscible binary and ternary blends / S.E. Fenni, J. Wang, N. Haddaoui, B. D. Favis, A. J. Müller, D. Cavallo // *Thermochimica Acta*. – 2019. – V. 677. – pp. 117-130.
138. Hoidy W.H. Mechanical and thermal properties of PLLA/PCL modified clay nanocomposites / W.H. Hoidy, E.A.J. Al-Mulla, K.W. Al-Janabi // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2010. – № 18. – pp. 608-616.
139. Fukushima K. Effect of sepiolite on the biodegradation of poly (lactic acid) and polycaprolactone/ K. Fukushima, D. Tabuani, C. Abbate, M. Arena, L. Ferreri // *Polymer Degradation and Stability*. – 2010. – № 95. – pp. 2049-2056.

140. Fukushima K. Nanocomposites of PLA and PCL based on montmorillonite and sepiolite / K. Fukushima, D. Tabuani, G. Camino // *Materials Science and Engineering: C*. – 2009. – V. 29. – pp. 1433-1441.
141. Jain S. A new biodegradable flexible composite sheet from poly (lactic acid)/poly (ϵ -caprolactone) blends and Micro-Talc / S. Jain, M.M. Reddy, A.K. Mohanty, M. Misra, A.K. Ghosh // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2010. – № 295. – pp. 750-762.
142. Cock F. Thermal, rheological and microstructural characterization of commercial biodegradable polyesters / F. Cock, A.A. Cuadri, M. García-Morales, P. Partal // *Polymer Testing* – 2013 – V. 32. – pp. 716-723.
143. García M. Influence of natural fiber type in eco-composites / M. García, I. Garmendia, J. Garcia // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2008. – V. 107. – № 5. – pp. 2994-3004.
144. Sutivisedsak N. Evaluation of cotton byproducts as fillers for poly(lactic acid) and low density polyethylene / N. Sutivisedsak, H.N. Cheng, M.K. Dowd, G.W. Selling, A. Biswas // *Industrial Crops and Products*. – 2012. – V. 36. – pp.127-134.
145. Ogbomo S.M. Benefits of low kenaf loading in biobased composites of poly(L-lactide) and kenaf fiber / S.M. Ogbomo, K. Chapman, C. Webber, R. Bledsoe, N.A. D'Souza // *Journal of Applied Polymer Science* – 2009. – № 112. – pp. 1294-1301.
146. Pan P. Crystallization behavior and mechanical properties of bio-based green composites based on poly(L-lactide) and kenaf fiber / P. Pan, B. Zhu, W. Kai, S. Serizawa, M. Iji, Y. Inoue // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2007. – № 115. – pp. 1511-1520.
147. Nishino T. Kenaf reinforced biodegradable composite / T. Nishino, K. Hirao, M. Kotera, K. Nakamae, H. Inagaki // *Composites Science and Technology*. – 2003. – № 63. – pp. 1281-1286.

148. Faruk O. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010 / O. Faruk, A.K. Bledzki, H.P. Fink, M. Sain // *Progress in Polymer Science*. – 2012. – № 37. – pp. 1552-1596.
149. Oksman K. Natural fibres as reinforcement in polylactic acid(PLA) composites / K. Oksman, M. Skrifvars, J.F. Selin // *Composites Science and Technology*. – 2003. – № 63. – pp. 1317-1324.
150. Faruk O. Progress report on natural fiber reinforced composites / O. Faruk, A.K. Bledzki, H.P. Fink, M. Sain // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2014. – № 299. – pp. 9-26.
151. Graupner N. Natural and man-made cellulose fibrereinforced poly(lactic acid) (PLA) composites: an overview about mechanical characteristics and application areas / N. Graupner, A.S. Herrmann, J. Müssig // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2009. – № 40. – pp. 810-821.
152. Pickering K.L. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance / K.L. Pickering, M.G.A. Efendy, T.M. Le // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2016. – № 83. – pp. 98-112.
153. Bodros E. Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fibre be used in structural applications? / E. Bodros, I. Pillin, N. Montrelay, C. Baley // *Composites Science and Technology*. – 2007. – № 67. – pp. 462-470.
154. Siengchin S. Reinforced flax mat/modified polylactide (PLA) composites: impact, thermal, and mechanical properties // *Mechanics of Composite Materials*. – 2014. №50. – pp. 257–266.
155. Utracki L.A. Polymer blends handbook. Chapter 1 introduction to polymer blends / L.A. Utracki. – Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2002. – pp. 1-122.
156. Kim Y.F. Compatibilization of immiscible poly(L-lactide) and low density polyethylene blend / Y.F. Kim, C.N. Choi, Y.D. Kim, K.Y. Lee, M.S. Lee // *Fibers and Polymers* – 2004. – V. 5. – pp. 270-274.

157. Ployetchara N. Blend of polypropylene/poly(lactic acid) for medical packaging application: physicochemical, thermal, mechanical, and barrier properties / N. Ployetchara, P. Suppakul, D. Atong, C. Pechyen // *Energy Procedia*. – 2014. – V. 56. – pp. 201-210.
158. Pivsa-Art S. Effect of Compatibilizer on PLA/PP Blend for Injection Molding / S. Pivsa-Art, J. Kord-Sa-Ard, W. Pivsa-Art, R. Wongpajan, N. O-Charoen, S. Pavasupree, H. Hamada // *Energy Procedia*. – 2016. – V. 89. – pp. 353-360.
159. Ganster J. Novel cellulose fibre reinforced thermoplastic materials / J. Ganster, H-P. Fink // *Cellulose* – 2006. – V. 13. – № 3. – pp. 271-280.
160. Bajpai P.K. Comparative studies of mechanical and morphological properties of poly (lactic acid) and polypropylene based natural fiber composites / P.K. Bajpai, I. Singh, J. Madaan // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. – 2012. – V. 31. – № 24. – pp.1712-1724.
161. As'habi L, Jafari S.H., Khonakdar H.A., Kretzschmar B., Wagenknecht U., Heinrich G. Effect of clay type and polymer matrix on microstructure and tensile properties of PLA/LLDPE/Clay nanocomposites. // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2013 – № 130. – pp. 749-58.
162. Ebadi-Dehaghani H., Ali Khonakda H., Barikani M., Jafari S.H. Experimental and theoretical analyses of mechanical properties of PP/PLA/clay nanocomposites // *Composites: Part B* – 2015. – № 63. – pp. 133-144.
163. ГОСТ 16337 Полиэтилен высокого давления. Технические условия. – М.: ФГУП Стандартиформ, 2005. – 38 с.
164. Василенко А. Ю. Влияние методов смешения на структуру и свойства полимерных смесей на основе полиэтилена низкой плотности: дис. ...канд. хим. наук: 02.00.06 / Василенко Антон Юрьевич. [Место защиты: ИХФ РАН]. – Москва, 2010. – 220 с.
165. Масталыгина Е.Е. Структура, свойства и биоразлагаемость тройных композиций – полипропилен, полиэтилен низкой плотности и природные

- наполнители: дис. ...канд. хим. наук: 05.17.06 / Масталыгина Елена Евгеньевна; [Место защиты: ИБХФ РАН]. – Москва, 2016. – 159с.
166. ГОСТ 7730-89 Пленка целлюлозная. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 32 с.
167. . Масталыгина Е.Е. Факторы, определяющие биоразлагаемость композиций на основе полиолефинов и целлюлозосодержащих наполнителей / Е. Е. Масталыгина, Н. Н. Колесникова, А. А. Попов // Перспективные материалы. – 2015. – № 9. – С. 39-52.
168. ГОСТ 11645-73 Метод определения показателя текучести расплава термопластов. – М.: Издательство стандартов, 1994. (ISO 1133-1) .
169. Подзорова М.В. Разрушение в почве бинарных смесей на основе полилактида и полиэтилена / М.В. Подзорова, Ю.В. Тертышная // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92. – № 6. – С. 737-744.
170. Lim L-T. Processing technologies for poly (lactic acid) / L-T. Lim, R. Auras, M. Rubino // Progress in polymer science. – 2008. – V. 33. – pp. 820.
171. Тертышная Ю.В. Применение дифференциальной сканирующей калориметрии для изучения окисленных смесей полимеров / Ю.В. Тертышная, Л.С. Шибряева // Пластические массы. – 2006. – № 1. – С. 46.
172. Вассерман А. М. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров / А. М. Вассерман, А.Л. Коварский. – М.: Наука, 1986. – 245 с.
173. Zhou X. Synergistic improvement of toughness of isotactic polypropylene: the introduction of high density polyethylene and annealing treatment / X. Zhou, J.C. Feng, J. J. Yi, L. Wang // Materials & Design. – 2013. – № 49. – P. 502-510.
174. Кузнецов А.Н. Метод спинового зонда / А. Н. Кузнецов. – М.: Наука, 1976. – 210 с.
175. Шляпников Ю. А. Антиокислительная стабилизация полимеров / Ю. А. Шляпников, С. Г. Кирюшкин, А. П. Марьин. – М.: Химия, 1986. – 256 с.
176. ГОСТ 4650-2014. Пластмассы. Методы определения водопоглощения. –М.: Стандартиформ, 2008. // ASTM D570-98 (2010).

177. Тертышная Ю.В. Вторичное использование полимерных материалов: смеси полиэтилен – полилактид / Ю.В. Тертышная, М.В. Подзорова, А.А. Попов // Экология и промышленность России. – 2016. – № 7. – С. 22-25.
178. ГОСТ 11262-80. Пластмассы. Метод испытания на растяжение. – М.: Издательство стандартов, 1986.
179. ГОСТ 9.060-75. Единая система защиты от коррозии и старения. Ткани. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разрушению. - М.: Изд-во стандартов, 1975. – 11с.
180. Юсупова Л.И. Получение и свойства полимерных пленок на основе поли-3-гидроксibuтирата и поли-ε-капролактона / Л.И. Юсупова, Ю.Д. Шабурова, И.И. Макфузова, С.М. Жиганурова, А.А. Ефремова, К.П. Павлова // Вестник Совета молодых учёных и специалистов Челябинской области. – 2015. – Т. 1. – № 4 (11). – С. 57-61.
181. Подзорова М.В. Воздействие факторов окружающей среды на биоразлагаемые материалы на основе полилактида / М.В. Подзорова, Ю.В. Тертышная, А.А. Попов // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2016. – № 8. – С. 9-13.
182. Тертышная Ю.В. Твердофазное термоокисление полиэтилена в смеси с полилактидом / Ю.В. Тертышная, М.В. Подзорова, Т.В. Монахова, А.А. Попов // Химическая физика. – 2019. – Т. 38. – № 3. – С. 80-87.
183. Тертышная Ю.В., Подзорова М.В. Композиционные материалы на основе "зеленых" полимеров: полилактида и поли-3-гидроксibuтирата // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91. – № 3. – С. 377-384.
184. Тертышная Ю.В. Влияние температуры на молекулярную подвижность в полилактиде / Ю.В. Тертышная, С.Г. Карпова, О.В. Шаталова, А.В. Кривандин, Л.С. Шибряева // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2016. – Т. 58 – № 1. – С. 54–60.
185. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения: Учебник для вузов / В.В. Киреев. – М.: Высшая школа, 1992. – 512 с.

186. Подзорова М.В. Термоокисление и структура смесей на основе полилактида и полиэтилена / М.В. Подзорова, Ю.В. Тертышная, Т.В. Монахова, А.А. Попов // Химическая физика. – 2016. – Т. 35. – № 9. – С. 64-69.
187. Кербер М.Л. Физические и химические процессы при переработке полимеров / М.Л. Кербер, А.М. Буканов, С.И. Вольфсон, И.Ю. Горбунова, Л.Б. Кандырин, А.Г. Сирота, М.А. Шерышев. – СПб: Научные основы и технологии, 2013. – 314 с.
188. Клинков А.С. Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов: Учеб. Пособие / А.С. Клинков, П.С. Беляев, М.В. Соколов М.В. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2005. – 80 с.
189. Podzorova M.V. Biodegradable materials containing recycled polymers / M.V. Podzorova, Yu.V. Tertyshnaya, A.A. Popov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – V.347. – 012015.
190. Подзорова М.В. Фотодеструкция композиционных материалов на основе полилактида и полиэтилена / Подзорова М.В., Тертышная Ю.В., Карпова С.Г., Попов А.А. // В книге: Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». – 2018. – С. 567-572.
191. Шибряева Л.С. Термоокисление смесей полимеров. Роль структуры: дис. ...докт. хим. наук: 02.00.04, 02.00.06 / Шибряева Людмила Сергеевна. [Место защиты: ИБХФ РАН]. – Москва: 2004.
192. Тертышная Ю.В. Термоокислительная деструкция смесей на основе поли-3-гидроксibuтирата. Особенности процесса / Ю.В. Тертышная, Л.С. Шибряева, А.А. Попов // Химическая физика. – 2012. – Т.31. – № 1. – С.43.
193. Монахова Т.В. Термоокисление и хемилюминесценция полипропилен-графитовых композиций / Т.В. Монахова, П.М. Недорезова, С.В. Польщиков, А.А. Попов, А.Л. Марголин // Химическая физика. – 2014. – Т. 33. – № 11. – С. 74.

194. Александров А.П. Краткая химическая энциклопедия Том 4. / А.П. Александров – М.: Советская энциклопедия, 1965. – 590 с.
195. Мамонова И.Ю. Особенности термоокисления новых видов полипропилена: автореф. ...канд. техн. наук: 05.17.06 / Мамонова Ирина Юрьевна; [Место защиты: РХТУ им. Д.И. Менделеева]. – Москва, 2008. – 24 с.
196. Шибряева Л.С. Влияние структуры маслонеполненного полипропилена на его термоокисление / Л.С. Шибряева, Н.Н. Корж, А.В. Кривандин, О.В. Шаталова, С. Г. Карпова, Л. М. Чепель, Э. В. Прут// Высокомолекулярные соединения, Серия А. – 2007. – Т. 49. – № 6. – С. 1021-1034.
197. Тертышная Ю.В. Влияние ультрафиолетового излучения на структурно-динамические характеристики Полилактида и его смесей с полиэтиленом / Ю.В. Тертышная, М.В. Подзорова // Химическая физика. – 2020. – Т. 39. – № 1. – С. 57-65.
198. Podzorova M.V. Influence of different factors on the destruction of films based on polylactic acid and oxidized polyethylene / M.V. Podzorova, Yu.V. Tertyshnaya, P.V. Pantyukhov, L.S. Shibryaeva, A.A. Popov, S.G. Nikolaeva// AIP Conference Proceedings. – 2016. – V. 1783. – 020185.
199. Podzorova M. V. Influence of ultraviolet on polylactide degradation in International Conference on Advanced Materials with Hierarchical Structure for New Technologies and Reliable Structures / M. V. Podzorova, Yu. V. Tertyshnaya, P.V. Pantyukhov, L.S. Shibryaeva, A.A. Popov and S. Nikolaeva // AIP Conference Proceedings. – 2017. – V.1909. – 020173.
200. Дмитриев Ю.А. Разработка устойчивых к действию УФ-облучения материалов на основе полиэтилена и оксидов некоторых металлов: дис. ... канд. хим. наук.: 05.17.06 / Дмитриев Юрий Анатольевич [Место защиты: Сочинский научно-исследовательский центр РАН]. – Сочи, 1995. – 195 с
201. Ольхов А.А. Фотоокислительная деструкция пленок на основе полиэтилена и поли(3-гидроксibuтирата) / А.А. Ольхов, А.Л. Иорданский, Л.С.

- Шибряева, Ю.В. Тертышная // Химическая физика. – 2015. – Т. 34. – № 7. – С. 62.
202. Далинкевич А.А. Кинетика окислительного старения и модификации полиолефинов при воздействии излучений: дис. ... канд. хим. наук.: 02.00.06 / Далинкевич Андрей Александрович [Место защиты: ИХФ РАН]. – Москва, 1998.
203. Molinaro S. Effect of nanoclay-type and PLA optical purity on the characteristics of PLA-based nanocomposites films / S. Molinaro, M. Cruz, M. Boaro, A. Sensidoni, C. Lagazio, M. Morris, J. Kerry // Journal of Food Engineering. – 2013. – V. 117. – pp. 113-123.
204. Tsuji H. Enzymatic degradation of poly(l-lactic acid): effects of UV irradiation / H. Tsuji, Y. Echizen, Y. Nishimura // Journal of Polymers and the Environment. – 2006. – V. 14. – pp. 239-248.
205. Jorda-Vilaplana A. Surface modification of polylactic acid (PLA) by air atmospheric plasma treatment / A. Jordá-Vilaplana, V. Fombuena, D. García-García, M. D. Samper, L. Sánchez-Nácher // European Polymer Journal. – 2014. – V. 58. – pp. 23-33.
206. Zaidi L. Effect of natural weather on the structure and properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites / L. Zaidi, M. Kaci, S. Bruzard, A. Bourmaud, Y. Grohens // Polymer Degradation and Stability. – 2010. – V. 95. – pp. 1751-1758.
207. Nakayama N. Preparation and characterization of poly(l-lactic acid)/TiO₂ nanoparticle nanocomposite films with high transparency and efficient photodegradability / N. Nakayama, T. Hayashi // Polymer Degradation and Stability. – 2007. – V. 92. – №7. – pp. 1255-1264.
208. Podzorova M.V. Impact of UV treatment on polylactide-polyethylene film properties / M.V. Podzorova, Y.V. Tertyshnaya, S.G. Karpova, A.A. Popov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, – 2019. – V. 525. – 012043.

209. Hakkarainen M. Aliphatic polyesters: abiotic and biotic degradation and degradation products // *Advances in Polymer Science*. – 2002. – V.157. – pp. 113-138.
210. Podzorova M.V. Photodegradation of films based on polylactide-polyethylene blends / M. V. Podzorova, Yu. V. Tertyshnaya, P. V. Pantyukhov, S. G. Karpova, A. A. Popov and S. G. Nikolaeva // *AIP Conference Proceedings*. – 2018. – V. 2051 – 020241.
211. Тертышная Ю.В. Влияние водной среды на молекулярную подвижность полилактида / Ю.В. Тертышная, С.Г. Карпова, А.А. Попов // *Химическая физика*. – 2017. – Т. 36. – № 6. – С. 84-91.
212. Прикладная экобиотехнология: учебное пособие: в 2-х т. / под ред. Кузнецов А.Е., Градова Н.Б., Лушников С.В., Энгельхарт М., Вайссер Т., Чеботаева М.В. – М.: Издательство "Лаборатория знаний", 2015. –
213. Медицинская микробиология, вирусология и иммунология: в 2-х т. / под ред. В. В. Зверева, М. Н. Бойченко. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2010. – 445 с.
214. Rocca-Smith R. Impact of corona treatment on PLA film properties / R. Rocca-Smith, T. Karbowiak, E. Marcuzzo, A. Sensidoni, F. Piasente, D. Champion, O. Heinz, P. Vitry, E. Bourillot, E. Lesniewska, F. Debeaufort // *Polymer Degradation and Stability*. – 2016. – V. 132. – pp. 109-116.
215. Тертышная Ю.В. Деградация в почве и воде поли-3-гидроксибутирата и композиций на его основе / Ю.В. Тертышная, Л.С. Шибряева, А.А. Попов // *Пластические массы*. – 2011. – № 7. – С. 46.
216. Пантюхов П.В. Особенности структуры и биодеградация композиционных материалов на основе полиэтилена низкой плотности и растительных наполнителей: дис. ...канд. хим. наук: 02.00.06 / Пантюхов Петр Васильевич; [Место защиты: ИБХФ РАН]. - Москва, 2013. - 127 с.
217. De Geyter N. Influence of dielectric barrier discharge atmosphere on polylactic acid (pla) surface modification / N. De Geyter // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – V. 214. – pp. 69-76.