

На правах рукописи

Носова Анастасия Руслановна

**БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ДВОЙНЫЕ И ТРОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ
НА ОСНОВЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ ПОЛИЛАКТИДА,
ПОЛИ(3-ГИДРОКСИБУТИРАТА) И ПОЛИСАХАРИДА ХИТОЗАНА**

Специальность 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва.

Научный руководитель:

Роговина Светлана Захаровна

доктор химических наук

Официальные оппоненты:

Кузнецов Александр Алексеевич

доктор химических наук, заведующий лабораторией Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук

Симонов-Емельянов Игорь Дмитриевич

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» Института тонких химических технологий

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

Защита диссертации состоится «___» _____ 2025 г. в ___ ч. ___ мин. на заседании диссертационного совета 24.1.243.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН) по адресу: 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.4.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФИЦ ХФ РАН: <https://www.chph.ras.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.1.243.01
кандидат химических наук

Ладыгина Татьяна Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Получение биоразлагаемых полимерных композиций на основе полимеров различных классов, которые могли бы распадаться под действием окружающей среды на безвредные для природы вещества, является одним из приоритетных направлений создания новых современных материалов для их широкого использования в различных областях. Интерес к подобным системам связан с постоянно возрастающими объёмами производства синтетических полимеров, получаемых из нефти, и необходимостью последующей утилизации изделий, производимым на их основе, приводящим к загрязнению окружающей среды с одной стороны, и трендом на их постепенное замещение природными полимерами – с другой.

В этой связи разработка новых полимерных композиционных материалов с широким спектром возможного применения, позволяющих в значительной степени уменьшить нагрузку на окружающую среду, является одной из приоритетных задач большинства развитых стран.

Алифатические полиэфиры полилактид (ПЛА) и поли(3-гидроксibuтират) (ПГБ) представляют собой перспективные биodeградируемые полимеры, получаемые из природного сырья. Эти полиэфиры близки по химической природе, но имеют существенные различия в скорости биodeградации и диффузии, что позволяет варьировать функциональное поведение и сроки эксплуатации композиций на их основе в широком временном диапазоне. В то же время полисахарид хитозан, получаемый путем дезацетилирования хитина, содержащегося в панцирях ракообразных, благодаря ряду ценных свойств широко применяется в различных областях.

ПЛА, ПГБ и хитозан обладают контролируемой биodeградацией и широко используются для создания нового поколения конструкционных, функциональных и транспортных полимерных систем, предназначенных для эффективной эксплуатации в химически и биологически активных средах, в частности в качестве абсорбентов для очистки водных сред от тяжелых металлов, отрицательно влияющих на человеческий организм.

Получение композиций различного состава на их основе и подробное исследование комплекса их характеристик необходимы для расширения фундаментальных представлений о структурно-кинетических и транспортных процессах, протекающих в структурированных полимерных системах.

Целью диссертационной работы было создание и исследование совокупности свойств новых двойных и тройных полимерных композиций на основе биоразлагаемых полиэфиров полилактида, поли(3-гидроксibuтирата) и пластификатора полиэтиленгликоля, а также их смесей с полисахаридом хитозаном, разработанных для абсорбции ионов хрома и железа из водных сред и способных подвергаться разложению под действием окружающей среды на безвредные для природы вещества после окончания срока эксплуатации.

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

1. Разработать двойные композиции ПЛА-ПГБ и их тройные композиции с пластификатором полиэтиленгликолем (ПЭГ) различной молекулярной массы в условиях сдвиговых деформаций в твердой фазе в смесителе Брaбендер и изучить их теплофизические и механические характеристики, а также способность к биоразложению.
2. Получить пленочные двойные композиции ПЛА-хитозан и ПГБ-хитозан, из раствора в хлороформе и осуществить сравнительный анализ закономерностей их кислотного гидролиза,

биодеструкции в почве и сорбционной способности по отношению к ионам железа. Рассчитать кинетические параметры процесса.

3. Установить влияние сорбированных ионов железа на термические характеристики двойных пленочных композиций ПЛА и ПГБ с хитозаном.

4. Создать тройные биоразлагаемые абсорбенты на основе ПЛА, ПГБ и хитозана для сорбции ионов железа и хрома, и дать оценку особенностям гидролитического и термического поведения исходных композиций и композиций, содержащих сорбированные ионы металлов.

5. Провести кинетический анализ процесса абсорбции ионов железа и хрома тройными композициями ПЛА-ПГБ-хитозан.

6. Определить влияние абсорбированных ионов железа и хрома на структуру композиций ПЛА-ПГБ-хитозан методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

7. Исследовать влияние УФ-облучения на стабильность полиэфиров ПЛА и ПГБ с использованием метода ИК-спектроскопии.

Научная новизна работы заключается в проведении комплекса исследований и получении результатов, направленных на создание в твердой фазе под действием сдвиговых деформаций полимерных композиций на основе биоразлагаемых алифатических полиэфиров полилактида, поли(3-гидроксибутирата) и пластификатора полиэтиленгликоля, вместе с тем получение жидкофазным способом двойных и тройных композиций этих полиэфиров с полисахаридом хитозаном для сорбции тяжелых металлов из водных сред. Использование таких биоразлагаемых композиций в качестве экологически безопасных абсорбентов железа и хрома представляет собой перспективное направление работ в данной области, позволяющее производить новые экономически выгодные абсорбенты, стабильные в водных средах с хорошими механическими параметрами и сорбционной активностью по отношению к ионам металлов, которые могут быть после окончания срока эксплуатации утилизированы под действием окружающей среды на безвредные для природы вещества. С использованием модели Ленгмюра установлена абсорбционная способность полученных двойных и тройных композиций по отношению к наиболее распространенным в сточных водах ионам Fe^{3+} и Cr^{3+} . Показано, что количество абсорбированных этими системами ионов железа выше, чем хрома, что связано с различиями электронного строения этих электролитов. Проведена сравнительная количественная оценка способности к гидролизу исследуемых композиций, а также изучена биоразлагаемость в почве двойных композиций ПЛА-хитозан и ПГБ-хитозан и установлено, что устойчивость композиций ПГБ-хитозан к кислотному гидролизу выше, чем композиций ПЛА-хитозан, в то время как биодеструкция в почве более активно протекает у композиций ПГБ-хитозан. Показано, что деструкция полиэфиров ПЛА и ПГБ под действием УФ-облучения протекает по различным механизмам.

Теоретическая и практическая значимость работы определяется разработкой новых биоразлагаемых полимерных композиций на основе природных полиэфиров и хитозана, предназначенных для абсорбции тяжелых металлов из водных сред и затем разлагающихся под воздействием окружающей среды на безвредные вещества, что способствует решению экологических проблем. Идея максимально широкого использования таких материалов с каждым годом становится все более очевидной, в связи с чем возрастает необходимость проведения углубленных исследований, направленных на создание новых биоразлагаемых композиций и совершенствование способов их получения.

Методология и методы исследования. Композиции ПЛА-ПГБ-ПЭГ были получены твердофазным методом под действием сдвиговых деформаций в смесителе Брабендер, в то время как пленочные двойные композиции ПЛА-хитозан и ПГБ-хитозан, а также тройная композиция ПЛА-ПГБ-хитозан синтезировали в растворе хлороформа жидкофазным методом. Теплофизические характеристики и тепловую стабильность исходных полимеров и в смесях исследовали методами ДСК и ТГА на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-204 FI (Netzsch, Holding KG, Selb, Германия). Процентное содержание сорбированных ионов железа и хрома в пленочных композициях определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре “ARL PERFORM’X X-ray Fluorescence Spectrometer” (“Thermo Fisher Scientific”, США). Морфологию композиций до и после абсорбции ионов железа и хрома исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа “Philips SEM-500” 10 (Нидерланды). Оценку биодеструкции композиций осуществляли двумя методами: проведением микробиологических испытаний к воздействию плесневых грибов из фонда Всероссийской коллекции микроорганизмов согласно ГОСТ 9.048–89 и экспонированием в почве образцов с последующими измерением их потери массы. Воздействие ультрафиолетового излучения на пленки ПЛА и ПГБ изучали при длине волны 253,7 нм и мощности лампы 11 Вт (4 лампы Philips TUV) и проводили последующую интерпретацию данных, исследуя изменения характеристических полос методом ИК-Фурье-спектроскопии с использованием спектрометра Tensor 27, Bruker (США).

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработка твердофазного метода получения композиций ПЛА-ПГБ, содержащих пластификатор полиэтиленгликоль в условиях сдвиговых деформаций, и результаты исследований их теплофизических свойств, механических характеристик и биоразлагаемости.
2. Сравнительный анализ термического поведения и биоразлагаемости исходных полимеров ПЛА и ПГБ и их композиций с полиэтиленгликолем и хитозаном.
3. Результаты кинетических исследований гидролитических и сорбционных процессов в двойных и тройных композициях полиэфигов с хитозаном, полученных в жидкой фазе.
4. Оценка влияния сорбированных металлов на морфологию и реакционную способность полученных композиций.
5. Установление влияния УФ-излучения на структурные изменения полиэфигов ПЛА и ПГБ методом ИК-Фурье-спектроскопии.

Достоверность результатов: Достоверность результатов и выводов диссертации обеспечена использованием современных физико-химических методов исследования и воспроизводимостью полученных экспериментальных данных. Работа выполнена в Федеральном Исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук в лаборатории физических и химических процессов в полимерных системах, а также при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований № 18-29-05017/19 и в рамках Государственного задания (рег. номер НИОКТР 122040400099-5).

Личный вклад автора: Автор работы принимал участие в сборе и обработке литературных данных, на основании которых совместно с научным руководителем были сформулированы цель и задачи исследования. Диссертантом были лично получены

композиционные материалы на основе алифатических полиэфиров полилактида, поли(3-гидроксибутирата) и полисахарида хитозана твердофазным и жидкофазным методами, проведено исследование закономерностей протекания кислотного гидролиза, биодеструкции в почве и сорбционной способности полученных композиций. Автор принимал участие в планировании экспериментов, подготовке образцов для исследования, в обработке и последующей интерпретации результатов, а также в процессе написания научных статей, изложении и демонстрации докладов на научных конференциях.

Апробация работы: По результатам работы сделаны доклады на XXI-XXV Ежегодных научных конференциях отдела полимеров и композиционных материалов ФГБУН ФИЦ ХФ РАН (г. Москва, Россия 2020-2024 г.), XXVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (г. Москва; 10-27 ноября 2020 г.), Восьмой Всероссийской Каргинской конференции. Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ «Полимеры – 2020» (г. Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова; 2020 г.), Materials of 11st International Conference Biomaterials: Recent Advances Safety-Toxicology and Ecology Issues Including Russian-Hellenic Workshop and School of Young Scientist's, 2020 г., XI Всероссийской научной молодежной школе-конференции «Химия, физика, биология: пути интеграции» (г. Москва, ФГБУН ФИЦ ХФ РАН, 2022 г.), XXXII Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 110-летию со дня рождения проф. А. А. Тагер «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург, Уральский федеральный университет, 2022 г.), XIX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (г. Суздаль 2022 г), Международной Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (г. Санкт-Петербург, ИВС РАН, 2022-2023 г.), XXXV Симпозиуме «Современной химической физике» (г. Туапсе, пансионат Маяк, 2023 г.), XX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (г. Самара 2024 г).

Публикации: На основании результатов диссертационной работы опубликовано 6 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК и 16 публикаций в сборниках тезисов докладов научных конференций.

Объем и структура работы: Диссертационная работа содержит введение, 5 глав, выводы и список цитируемой литературы. Диссертация представлена на 147 страницах печатного текста, включающего 47 рисунков и 14 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении раскрывается актуальность выбранной темы диссертационной работы, а также формулируются цель и задачи исследования.

В первой главе проведен анализ литературных источников, посвященных современным представлениям об утилизации полимерных материалов на основе синтетических и природных полимеров. Описаны способы получения биоразлагаемых алифатических полиэфиров полилактида (ПЛА) и поли(3-гидроксибутирата) (ПГБ) из природного сырья. Рассмотрена технологическая схема синтеза ПЛА, его свойства и основные области применения. Обсуждены гидролитические, фотолитические и ферментативные механизмы деструкции полиэфиров. Проанализированы свойства композиций полиэфиров с полисахаридом хитозаном и перечислены возможные области их применения.

Во второй главе приведены характеристики объектов исследования: полилактида, поли(3-гидроксibuтирата), хитозана и пластификатора полиэтиленгликоля. Описаны жидкофазный и твердофазный методы получения двойных и тройных композиций на их основе, условия их биоразложения, а также методы исследования структуры, механических, гидролитических, термических и абсорбционных свойств полученных композиций.

В третьей главе обсуждаются свойства композиций ПЛА и ПГБ с пластификатором полиэтиленгликолем (ПЭГ) различной молекулярной массы, полученных в условиях твердофазного смешения под действием сдвиговых деформаций в смесителе Брабендер при 180 °С.

Исследование методом ДСК теплофизического поведения пленочных композиций, полученных прессованием, при первичном и вторичном нагревании показало, что ПЛА и ПГБ являются несмешивающимися полимерами. Продемонстрировано, что вторичное нагревание приводит к изменению температурных переходов и степени кристалличности исследуемых полимеров. На основании данных ТГА определены начальные значения температуры разложения полиэфиров.

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

Исследование грибостойкости ПЛА, ПГБ и их композиций показало, что ПГБ, в отличие от ПЛА, является биоразлагаемым полимером, а биоразлагаемость композиций на их основе зависит от состава и возрастает с увеличением содержания ПГБ, что демонстрируют данные, приведенные на рис. 1 и в табл. 1.

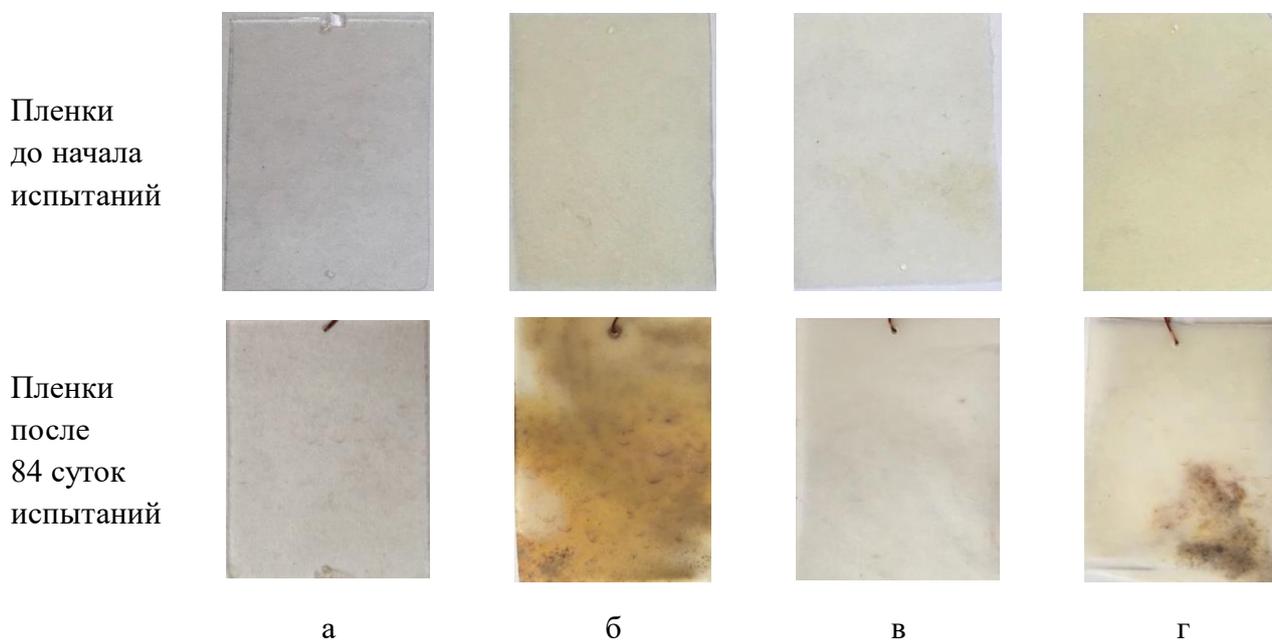


Рис. 1. Оптические фотографии исходных пленок ПЛА (а), ПГБ (б), ПЛА-ПГБ [(85:15) мас. % + 5 мас. % ПЭГ₁₀₀₀] (в), ПЛА-ПГБ [(70:30) мас. % + 5 мас. % ПЭГ₁₀₀₀] (г) и тех же пленок после 84 дней заражения микроспорами грибов

Табл. 1. Оценка грибостойкости образцов (в баллах по ГОСТ 9.048-89) в зависимости от времени испытания

Время испытаний (сутки)	Образец			
	ПЛА	ПГБ	ПЛА-ПГБ [(70:30) мас. % + 5 мас. % ПЭГ ₁₀₀₀]	ПЛА-ПГБ [(85:15) мас. % + 5 мас. % ПЭГ ₁₀₀₀]
10	0	2	1	1
15	0	2	1	1
21	0	2	2	1
28	0	5	2	1
50	0	5	3	1-2
84	0-1	5	3-4	2

Для исследования биоразлагаемости образцы помещали в почву с рН 6,5-7,5 и проводили измерения потери массы через определенные промежутки времени. Полученные результаты представлены на рис. 2.

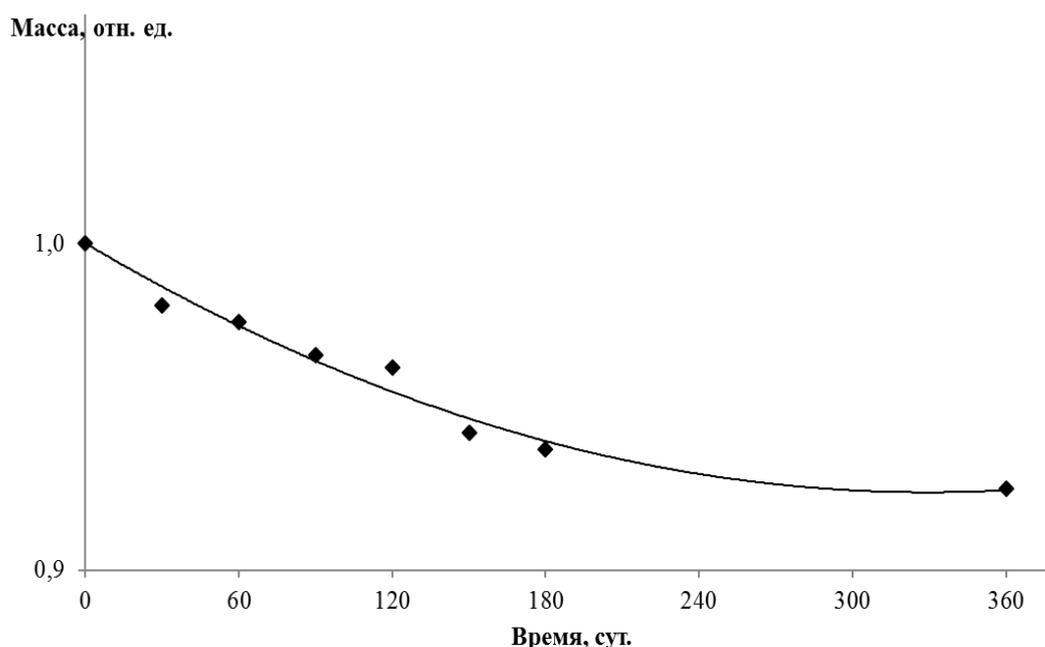


Рис. 2. Кривая потери массы смеси [ПЛА-ПГБ (80:20) мас. % + 10 % ПЭГ₄₀₀] в течение 360 суток

Как видно из приведенной кривой, потеря массы композиционной пленкой ПЛА-ПГБ [(80:20) мас. %] + 10 мас. % ПЭГ₄₀₀ после нахождения в почве в течение 12 месяцев составляет примерно 10 %.

В четвертой главе рассмотрено получение в жидкой фазе в хлороформе двойных композиций ПЛА-хитозан и ПГБ-хитозан с соотношением компонентов (50:50) мас. %, и проведена сравнительная оценка результатов изучения их гидролитических, теплофизических, сорбционных свойств, способности к биоразложению, а также кинетический анализ процесса сорбции ионов железа и изучение морфологии образцов.

Бинарные композиции на основе биоразлагаемых полиэфигов и хитозана представляют большой интерес для использования их в качестве абсорбентов металлов из сточных вод. При этом эффективность извлечения ионов металлов из водных сред, в частности ионов трехвалентного железа (Fe^{3+}), определяется не только морфологией композита, но и структурой пор биополимерного сорбента, а также кинетикой и диффузией процесса.

Типичные кинетические кривые зависимости концентрации Fe^{3+} (мас. %) в композициях ПЛА-хитозан и ПГБ-хитозан (C_p) от времени экспозиции (t) представлены на рис. 3 (а, б) соответственно. Как видно из приведенных данных, величины сорбированных ионов определяются концентрацией электролита FeCl_3 . В интервале концентраций 0,002-0,008 моль/л с увеличением концентрации возрастают и предельные значения сорбции $C_{p\infty}$, что характерно для большинства изотерм сорбции, например, таких как изотермы Ленгмюра, БЭТ и др.

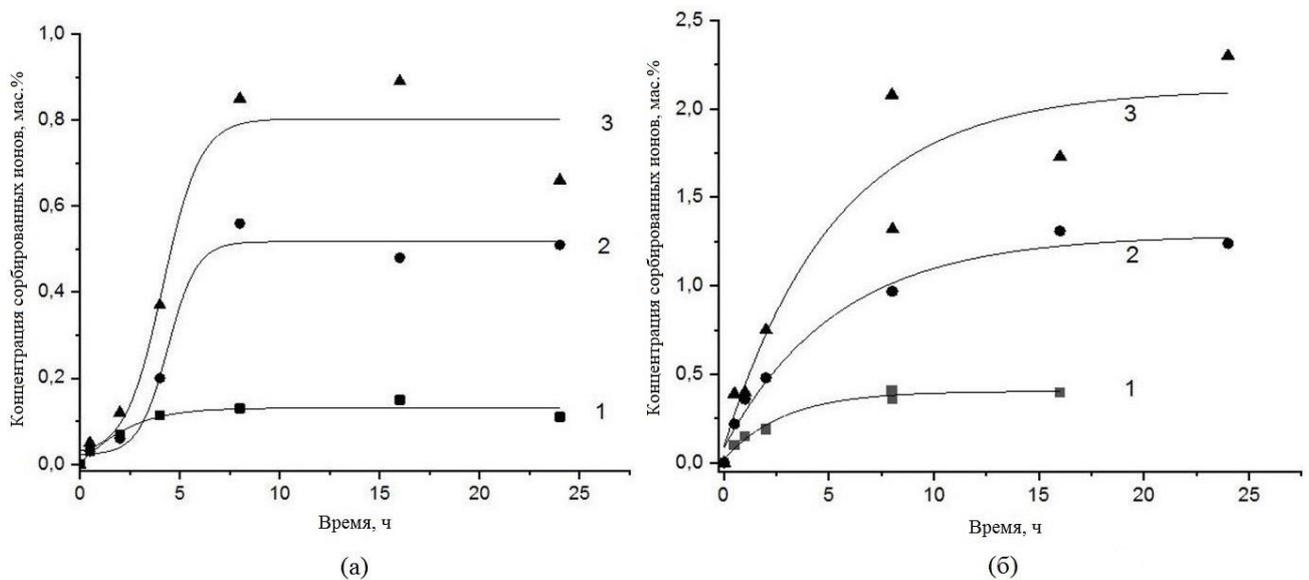


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции ионов Fe^{3+} пленками ПЛА-хитозан (а) и ПГБ-хитозан (б) (50:50) мас. % из водных растворов FeCl_3 различной концентрации: 0,002 (1), 0,005 (2), 0,008 (3) моль/л

Сравнение двух типов кинетических кривых для систем ПЛА-хитозан и ПГБ-хитозан показало, что предельная концентрация сорбированных ионов композицией ПГБ-хитозан значительно превышает аналогичную величину композиций на основе ПЛА. Так замена ПЛА на ПГБ в композиции полиэфир-хитозан приводит к увеличению содержания ионов Fe^{3+} более чем в два раза. Наблюдаемый эффект может быть связан с менее сильным взаимодействием сложноэфирных групп ПГБ с аминогруппами хитозана, что облегчает процесс сорбции ионов Fe^{3+} .

Количественные характеристики сорбции ионов железа пленочными композициями ПГБ-хитозан и ПЛА-хитозан из растворов FeCl_3 различной концентрации в зависимости от времени, полученные методом рентгенофлуоресцентного анализа, описанного в Экспериментальной части, приведены в табл. 2.

Табл. 2. Концентрация сорбированных ионов Fe^{3+} (мас. %) пленочными композициями ПЛА–хитозан (50:50) мас. % и ПГБ–хитозан (50:50) мас. %

Концентрация FeCl_3 , моль/л	Время сорбции, ч					
	0,5	2	4	8	16	24
ПЛА-хитозан						
0,002	0,07	0,07	0,09	0,13	0,15	0,11
0,005	0,03	0,06	0,08	0,56	0,48	0,51
0,008	0,05	0,12	0,37	0,85	0,89	0,66
ПГБ-хитозан						
0,002	0,10	0,19	0,36	0,41	0,40	0,42
0,005	0,22	0,48	0,97	0,97	1,31	1,24
0,008	0,39	0,75	1,32	2,08	2,20	2,30

Как видно из таблицы, увеличение концентрации FeCl_3 в растворах приводит к возрастанию абсорбированных ионов железа для обеих композиций, однако для композиции ПГБ-хитозана сорбция ионов железа выше. В этой связи было проведено сравнительное исследование теплофизических свойств этих систем и определены соответствующие характеристики исходных композиций и композиций, содержащих сорбированные ионы железа.

На рис. 4 и 5 приведены типичные ДСК-термограммы ПЛА, ПГБ и их композиций с хитозаном, а также этих композиций, содержащих сорбированные ионы железа.

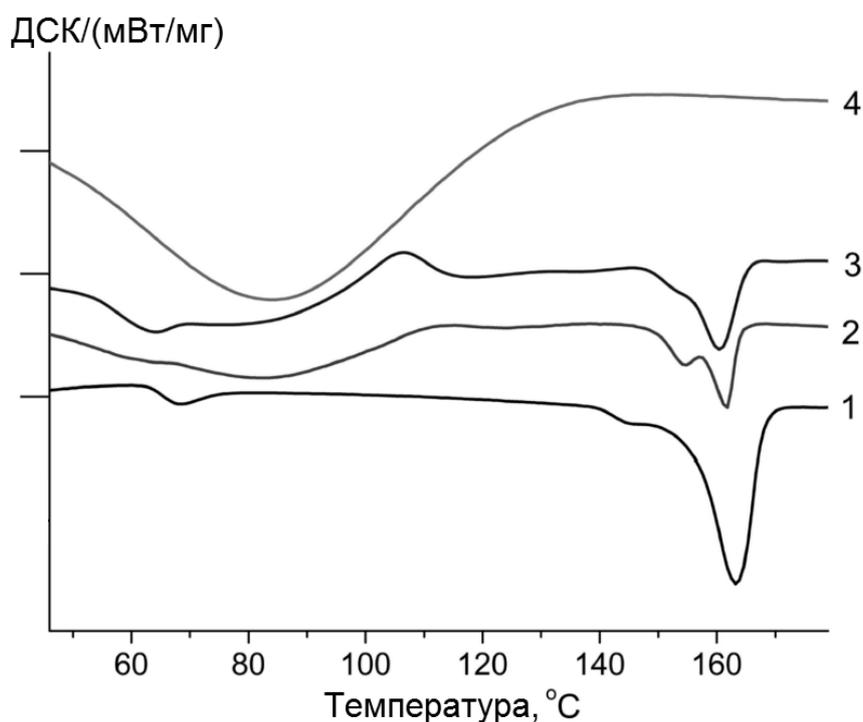


Рис. 4. ДСК-кривые ПЛА (1), композиции ПЛА-хитозан (50:50) мас. % (2), композиции ПЛА-хитозан (50:50) мас. %, содержащей сорбированные ионы Fe^{3+} (3), исходный хитозан (4)

Как видно из рис. 4, на ДСК-кривых присутствуют несколько пиков ПЛА, определяемых их температурными переходами: пик стеклования с температурой 65 °С и два пика плавления с температурами 146,0 °С и 163,3 °С, относящиеся к α (несовершенной) и α' (совершенной) кристаллическим формам ПЛА. Следует отметить отсутствие пика холодной кристаллизации на кривой ДСК, что свидетельствует об относительно высокой степени кристалличности исходного ПЛА.

Температура стеклования ПЛА в композиции с хитозаном снижается на 2 °С, а пики плавления, относящиеся к α и α' кристаллическим формам ПЛА, составляют 154,0 °С и 161,5 °С соответственно. Очевидно, что в процессе получения композиции ПЛА-хитозан происходит частичная аморфизация ПЛА.

ДСК-анализ композиции ПЛА-хитозан, содержащей сорбированные ионы Fe^{3+} , показывает незначительное снижение значений $T_{ст}$, $T_{х.к.}$ и $T_{пл}$, а также увеличение энтальпии "холодной кристаллизации" $\Delta H_{х.к.} = 12,6$ Дж/г по сравнению с исходной композицией ПЛА-хитозан (табл. 3). В результате степень кристалличности ПЛА в композиции ПЛА-хитозан, содержащей сорбированные ионы Fe^{3+} , несколько снижается.

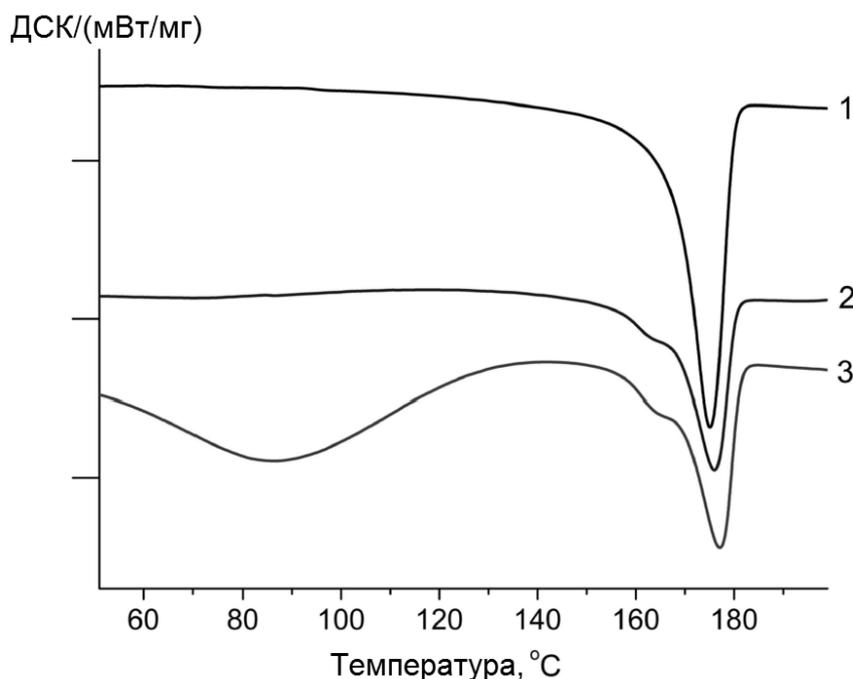


Рис 5. ДСК-кривые ПГБ (1), композиции ПГБ-хитозан (50:50) мас. % (2), композиции ПГБ-хитозан (50:50) мас. %, содержащей сорбированные ионы Fe^{3+} (3)

Из ДСК-кривых ПГБ и композиций ПГБ-хитозан, представленных на рис. 5, следует, что в отличие от исходного ПГБ присутствие в композициях хитозана и сорбированных ионов Fe^{3+} приводит к появлению дополнительного небольшого эндо-пика при 165 °С, который можно объяснить плавлением несовершенной формы кристаллитов ПГБ.

В то же время степень кристалличности ПГБ в композиции ПГБ-хитозан снижается на 18,9 %, а в композиции ПГБ-хитозан, содержащей сорбированные ионы Fe^{3+} , на 21,3 % по сравнению с исходным ПГБ (табл. 3). Это свидетельствует об аморфизации ПГБ в композициях с хитозаном в процессе их жидкофазного получения по аналогии с ПЛА.

Основные параметры ДСК исходных полиэфиров и в их композициях с хитозаном представлены в табл. 3.

Табл. 3. Параметры ДСК термических переходов ПЛА, ПГБ и в их композициях с хитозаном до и после абсорбции

Образец	$T_{ст}, ^\circ C$	$T_{х.к.}, ^\circ C$	$\Delta H_{х.к.}, J/g$	$T_{пл}, ^\circ C$	$\Delta H_{пл}, J/g$	$\chi, \%$
ПЛА	65.0	-	-	146.0/163.3	-40.5	43.2
ПГБ	-	-	-	175.0	-92.7	63.5
Композиция ПЛА-хитозан	62.8	113.7	6.1	155.0/161.5	-29.2	24.6
Композиция ПГБ-хитозан	-	-	-	165.4/177.7	-75.2	51.5
Композиция ПЛА-хитозан, содержащая сорбированные ионы Fe^{3+}	61.3	107.0	12.6	154.0/160.8	-34.1	22.9
Композиция ПГБ-хитозан, содержащая сорбированные ионы Fe^{3+}	-	-	-	165.0/176.0	-73.0	50.0

Долговечность и эффективность использования бинарных композиций на основе полиэфиров и хитозана в качестве сорбентов токсичных металлов из водных сред во многом определяется их способностью к гидролитической и ферментативной деструкции. Гидролиз бинарных композиций ПЛА-хитозан и ПГБ-хитозан был исследован в водных растворах соляной кислоты различной концентрации в интервале температур 25-70 °С.

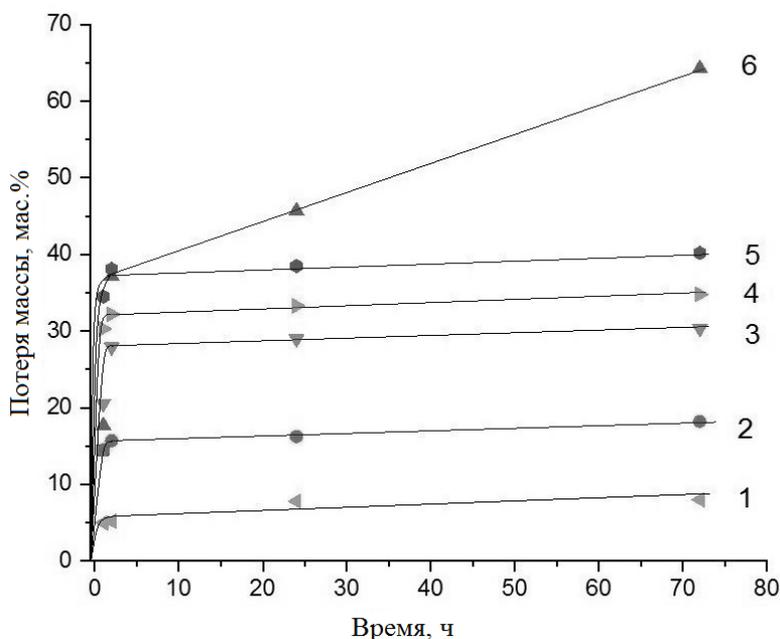


Рис. 6. Кинетические кривые потери массы двойных композиционных пленок ПЛА-хитозан (50:50) мас. % и ПГБ-хитозан (50:50) мас. % в растворах HCl при 25 °С (концентрации растворов: 0,005 М (1), 0,1 М (3), 0,2 М (5) моль/л для композиции ПГБ-хитозан (50:50) мас. % и 0,005 М (2), 0,1 М (4), 0,2 М (6) моль/л для композиции ПЛА-хитозан (50:50) мас. %)

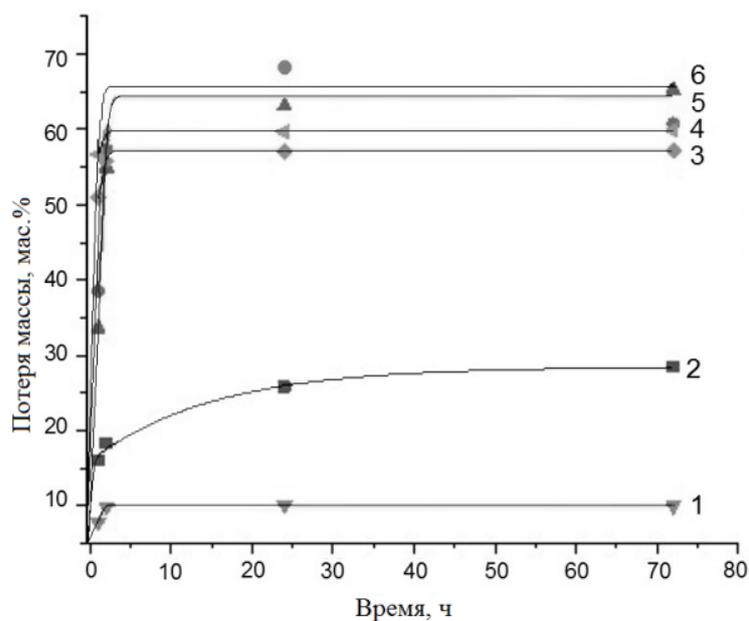


Рис. 7. Кинетические кривые потери массы двойных композиционных пленок ПЛА-хитозан (50:50) мас. % и ПГБ-хитозан (50:50) мас. % в растворах HCl при 40 °С (концентрации растворов: 0,005 М (1), 0,1 М (3), 0,2 М (5) моль/л для композиции ПГБ-хитозан (50:50) мас. % и 0,005 М (2), 0,1 М (4), 0,2 М (6) моль/л для композиции ПЛА-хитозан (50:50) мас. %)

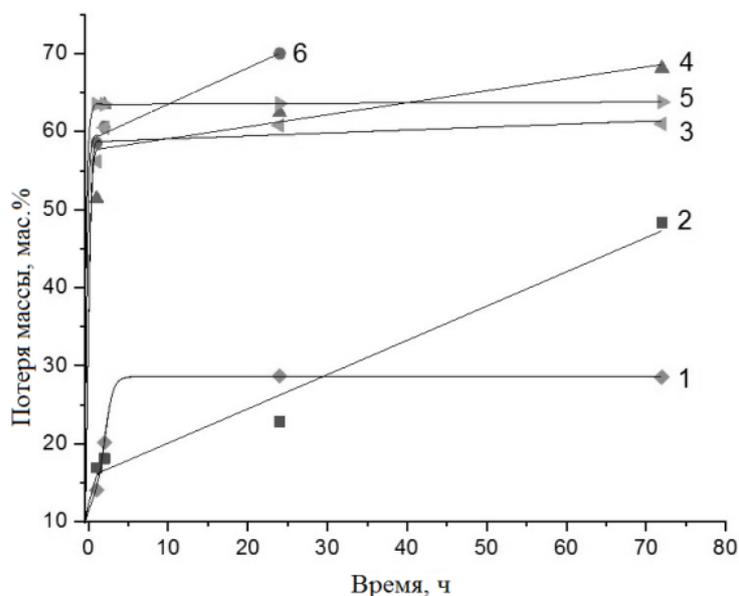


Рис. 8. Кинетические кривые потери массы двойных композиционных пленок ПЛА-хитозан (50:50) мас. % и ПГБ-хитозан (50:50) мас. % в растворах HCl при 70 °С (концентрации растворов: 0,005 М (1), 0,1 М (3), 0,2 М (5) моль/л для композиции ПГБ-хитозан (50:50) мас. % и 0,005 М (2), 0,1 М (4), 0,2 М (6) моль/л для композиции ПЛА-хитозан (50:50) мас. %)

Как видно из приведенных данных, большинство кинетических кривых имеют два характерных диапазона. В начальный период времени наблюдается резкая потеря массы пленок, после чего с выходом на плато происходит ее медленное изменение. Следует отметить, что при температуре 25 °С и 40 °С (рис. 6-7) для композиций ПЛА-хитозан и ПГБ-хитозан увеличение кислотности растворов приводит к значительному росту потери массы, при этом характер кинетических кривых за исключением системы ПЛА-хитозан в 0,2 моль/л растворе HCl (рис. 6) остается неизменным.

Однако в наиболее жестких условиях при 70 °С (рис. 8) характер большинства кинетических кривых потери массы композиции ПЛА-хитозан заметно меняется по сравнению с композицией ПГБ-хитозан, что объясняется различным гидрофильно-гидрофобным балансом полиэфиров.

При исследовании деструкции исследуемых образцов при экспонировании в почве было обнаружено, что после их выдерживания в почве в течение месяца масса композиции ПГБ-хитозан увеличилась на 36,6 мас. %, а композиции ПЛА-хитозан – на 19,8 мас. % соответственно. Наблюдаемый эффект может быть связан как со способностью хитозана поглощать воду из окружающей среды, так и с ростом микроорганизмов на поверхности пленок. Поскольку, как отмечалось выше, ПГБ более подвержен действию микроорганизмов (рис. 1), для него наблюдается наибольший прирост массы. В то же время у обеих композиций, содержащих абсорбированные ионы железа, наблюдается уменьшение массы образцов примерно на 26 мас. % в течение месяца, что можно объяснить каталитическим эффектом ионов железа. На рис. 9 и 10 представлены фотографии двойных пленок ПЛА-хитозан и ПГБ-хитозан, а также фотографии этих пленок, содержащих сорбированные ионы железа после экспозиции в почве в течение различного времени.

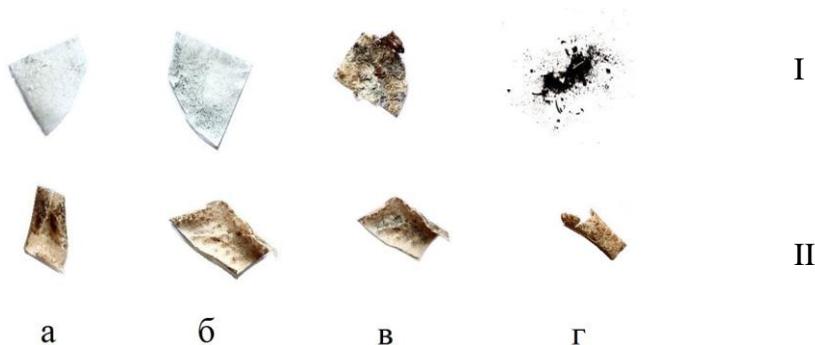


Рис. 9. Фотографии пленок композиции ПЛА-хитозана (I) и пленок, содержащих сорбированные ионы железа (II), после экспонирования в почве в течение 2 (а), 4 (б), 7 (в) и 12 (г) недель

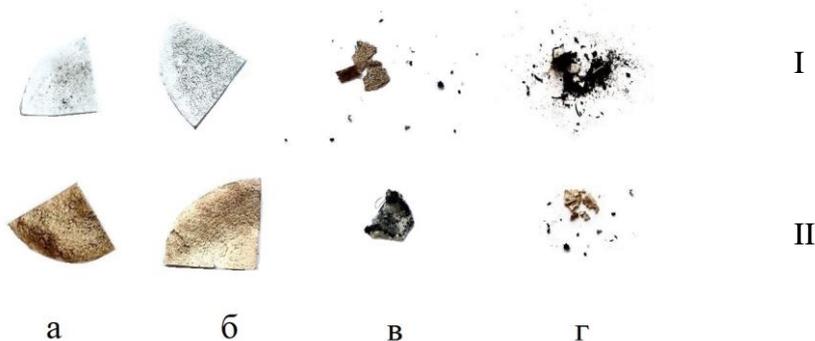


Рис. 10. Фотографии исходных пленок композиции ПГБ-хитозана (I) и пленок, содержащих сорбированные ионы железа (II), после экспонирования в почве в течение 2 (а), 4 (б), 7 (в) и 12 (г) недель

Сорбция ионов железа приводит к изменению цвета образцов, что свидетельствует о присутствии сорбированных ионов железа. Кроме того, с увеличением времени экспозиции изменяется и их форма. Следует отметить, что при длительной экспозиции (12 недель), в отличие от частичного разрушения пленок на основе ПЛА, пленки, содержащие ПГБ, разрушаются полностью (рис. 10).

Морфологию бинарных композиций исследовали методом СЭМ. На рис. 11 и 12 приведены микрофотографии поперечных сколов пленок ПЛА-хитозан (50:50) мас. % и ПГБ-хитозан (50:50) мас. % соответственно, демонстрирующие некоторое различие в их структуре. Для пленки ПЛА-хитозан характерна более рельефная поверхность излома, чем для пленки ПГБ-хитозан со сравнительно гладкой поверхностью.

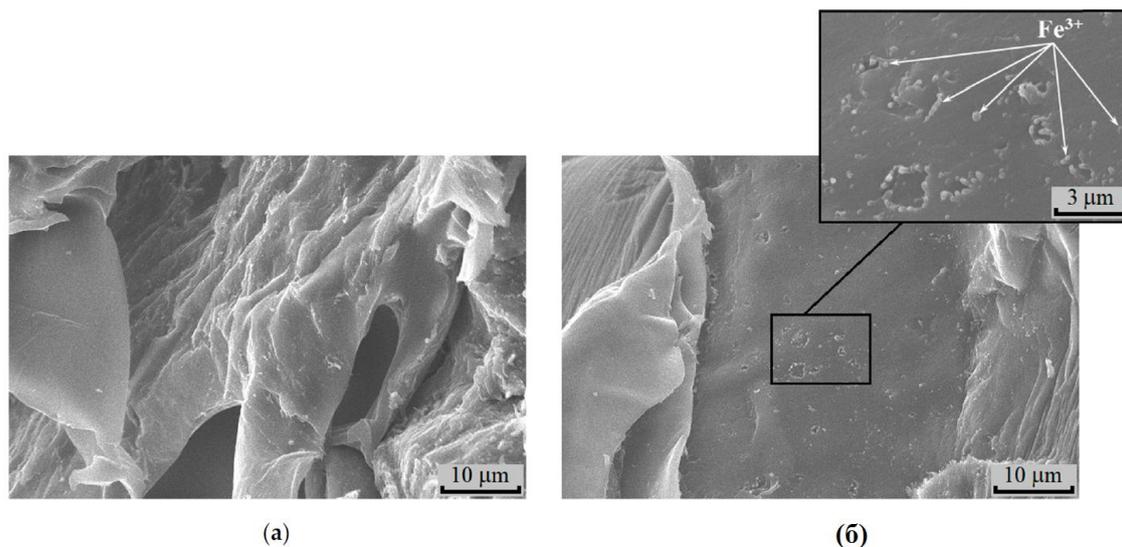


Рис.11. СЭМ-микрофотографии исходных пленок композиции ПЛА-хитозан (а) и ПЛА-хитозан после сорбции ионов Fe^{3+} из 0,3 моль/л раствора $FeCl_3$ (б)

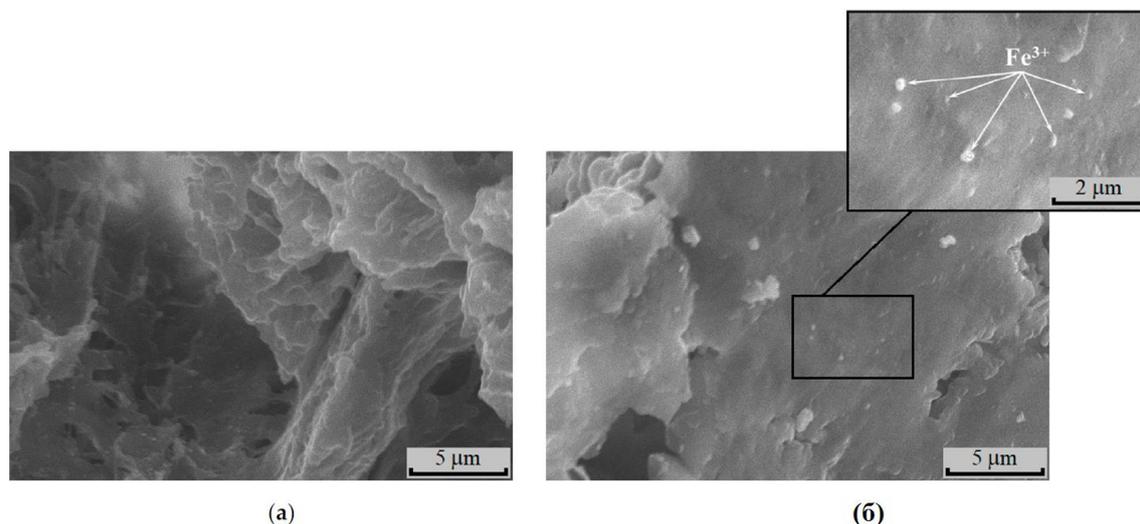


Рис.12. СЭМ-микрофотографии исходных пленок композиции ПГБ-хитозан (а) и ПГБ-хитозан после сорбции ионов Fe^{3+} из 0,3 моль/л раствора $FeCl_3$ (б)

Из-за относительно ограниченной совместимости полиэфиров и хитозана на СЭМ-фотографиях наблюдаются две фазы. Фазовое разделение более отчетливо видно в полимерных образцах, содержащих сорбированные ионы Fe^{3+} (рис. 11 (б) и рис. 12 (б)). Экспонирование образцов в водных растворах $FeCl_3$ приводит к деструкции хитозана и образованию участков с

мелкими порами. В отличие от ПЛА и ПГБ набухание хитозана под действием воды приводит к образованию сглаженной поверхности, расположенной между ненабухающими полиэфирными фрагментами, из чего следует, что фазы полиэфира действуют как сшивающие агенты, препятствующие распаду и растворению хитозана.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод, что композиции ПГБ-хитозан в меньшей степени подвержены гидролизу, т. е. более устойчивы в водных средах и обладают большей способностью к биоразложению в почве после окончания срока службы, чем композиции ПЛА-хитозан. При этом их сорбционная способность по отношению к ионам железа, находящимся в растворе, почти в два раза превышает аналогичные значения композиций ПЛА-хитозан, что позволяет сделать вывод о преимуществе их использования в качестве сорбентов ионов металлов из водных сред.

В пятой главе описаны структура и получение тройных композиций ПЛА-ПГБ-хитозан с соотношением компонентов (25:25:50) мас. % в хлороформе, а также результаты исследования их сорбционных и теплофизических свойств. Проведен сравнительный кинетический анализ процесса сорбции ионов железа и хрома, исследована устойчивость исходных полиэфира к воздействию УФ-излучения и их композиции к гидrolитической деструкции.

Скорость извлечения ионов тяжелых металлов из водной среды определяется кинетикой их взаимодействия с функциональными группами полимера, т.е. абсорбцией. Характер кинетических кривых поглощения ионов металлов полимером может меняться и приближенно описывается дифференциальным уравнением псевдопервого порядка, который позволяет рассчитать кинетические (k_a) и равновесные (C_∞) параметры сорбции (табл. 4).

$$dC_{Me}/dt = k_a(C_\infty - C_{Me}) \quad (1)$$

где C_∞ – предельное значение абсорбции ионов при $t \rightarrow \infty$, т. е. при достижении максимального равновесия; k_a – константа скорости абсорбции, и dC_{Me}/dt – производная концентрации по времени, которая соответствует скорости накопления абсорбированных ионов в полимере.

Табл. 4. Кинетические характеристики абсорбции ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} композицией ПЛА–ПГБ–хитозан с соотношением компонентов 25:25:50 (мас. %)

Концентрация ионов в растворе, моль/л	C_∞ , мас. %	$k_a \times 10^3$, $ч^{-1}$	R^2
$1 \times 10^{-2} Cr^{3+}$	0.98	2.97 ± 0.25	0.948
$1 \times 10^{-2} Fe^{3+}$	1.0	3.20 ± 0.47	0.960
$5 \times 10^{-3} Fe^{3+}$	0.71	6.08 ± 0.39	0.993

R^2 - коэффициент корреляции, рассчитанный по программе Origin

Как видно из приведенных в табл. 4 данных, равновесная концентрация C_∞ и константа скорости абсорбции k_a определяются природой иона и его концентрацией в растворе. В динамических условиях абсорбционного процесса скорость образования комплекса “ион металла–полимер” зависит как от степени гидратации иона, так и от его электронного строения. Поэтому константа скорости абсорбции k_a ионов хрома ниже, чем ионов железа. Наблюдаемое при этом двукратное уменьшение константы скорости с ростом концентрации железа в растворе может быть связано с изменением гидратной оболочки ионов.

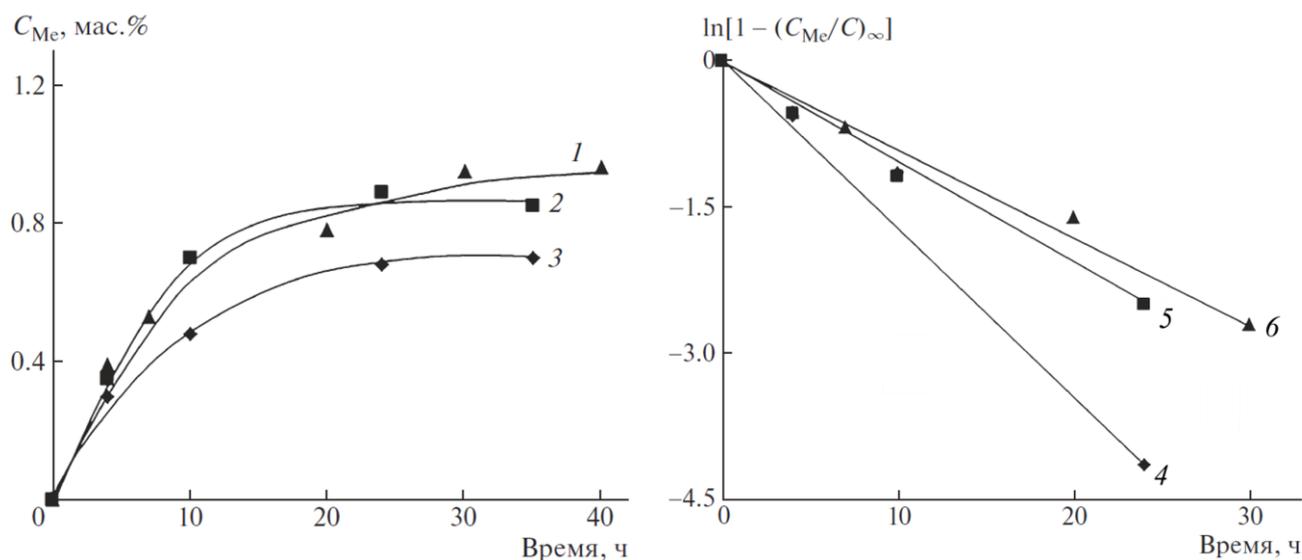


Рис. 13. Кинетические кривые абсорбции ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} композицией ПЛА–ПГБ–хитозан с соотношением компонентов (25:25:50) мас. %; те же кривые в полулогарифмических координатах (4, 5, 6). Концентрация $Cr_2(SO_4)_3$ - 1×10^{-2} моль/л (1, 6); $FeCl_3$ - 1×10^{-2} моль/л (2, 5) и $FeCl_3$ - 5×10^{-3} моль/л (3, 4)

Концентрацию абсорбированных ионов в пленках (C_{Me}) определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа. Характер кинетических кривых абсорбции ионов Cr^{3+} и Fe^{3+} тройной композицией ПЛА–ПГБ–хитозан (рис. 13) позволяет сделать вывод о механизме процесса, согласно которому абсорбция ионов функциональными группами хитозана протекает в кинетическом, а не в диффузионном режиме.

Для определения эффективности использования тройной композиции ПЛА–ПГБ–хитозан в качестве абсорбента было проведено сравнительное изучение ее абсорбционной способности по отношению к трехвалентным ионам железа и хрома. Описание абсорбции тяжелых металлов хитозаном, который является компонентом исследуемых в данной работе композиций, наиболее часто проводится с использованием модели типа Ленгмюра или Фрейндлиха. В нейтральной или слабокислой среде взаимодействие между абсорбируемыми ионами металлов и молекулами хитозана может включать в себя электростатическое взаимодействие, комплексообразование и хелатную иммобилизацию поливалентного иона функциональными группами хитозана.

Экспериментальные значения были получены для растворов с умеренными значениями концентрации ионов железа и хрома (0,05, 0,1 и 0,3 моль/л), соответствующими их концентрации в сточных водах, и значениями pH ~ 6, предотвращающими растворение хитозана. На рис. 14 (1, 2) приведены изотермы абсорбции ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} при 25 °С. Как видно из рисунка, с увеличением концентрации солей в растворе происходит монотонный рост концентрации абсорбированных ионов, однако при одной и той же концентрации ионов металлов в исходных растворах более активно абсорбируются ионы железа. Таким образом, предельные значения ионной абсорбции зависят от природы электролита и для исследуемых ионов различаются примерно в 2,5 раза.

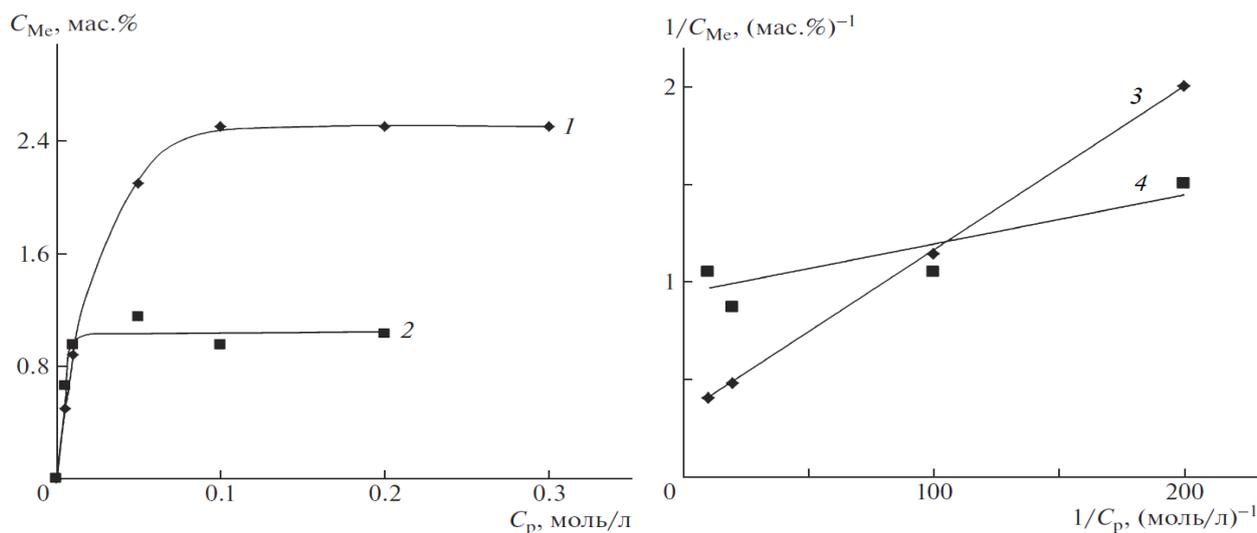


Рис. 14. Изотермы равновесной абсорбции ионов Fe^{3+} (1) и Cr^{3+} (2) композицией ПЛА–ПГБ–хитозан с соотношением компонентов (25:25:50) мас. %; те же изотермы абсорбции ионов Fe^{3+} (3) и Cr^{3+} (4) в обратных координатах, соответствующие модели Ленгмюра.

Полученные зависимости имеют типичный вид кривых Ленгмюровского типа и описываются формулой:

$$C_{Me} = C_{Me}^0 K_L C_p / (1 + K_L C_p), \quad (2)$$

где C_p – равновесная концентрация ионов в растворе; C_{Me}^0 – максимальное количество абсорбированного вещества, соответствующее предельному равновесному значению, K_L – характеристическая константа Ленгмюра.

Преобразованное уравнение Ленгмюра имеет вид, удобный для расчета абсорбционных характеристик (рис. 14 (3, 4)):

$$1/C_{Me} = 1/C_{Me}^0 + 1/(C_{Me}^0 K_L C_p) \quad (3)$$

и показывает хорошее соответствие между экспериментальными результатами и рассчитанными величинами, что подтверждается высокими значениями коэффициентов корреляции (R^2), равными 0.9677 для иона Cr^{3+} и 0.9980 для иона Fe^{3+} .

Табл.5. Характеристики равновесной абсорбции ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} композицией ПГБ–ПЛА–хитозан с соотношением компонентов (25:25:50) мас. %

Абсорбируемый ион	C_{Me}^0 , мас.%	$1/(C_{Me}^0 K_L) \times 10^3$, моль/л	K_L , л/моль
Fe^{3+}	3.05 ± 0.22	8.41 ± 0.52	39 ± 4.3
Cr^{3+}	1.12 ± 0.16	2.83 ± 0.37	315 ± 27

Использование линейной регрессии позволяет рассчитать характеристические параметры абсорбции ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} тройной композицией ПЛА–ПГБ–хитозан (табл. 5). Таким образом, предельные значения ионной абсорбции зависят от природы электролита и для исследуемых ионов различаются примерно в 2,5 раза.

Морфология полученных композиций была исследована с использованием метода СЭМ. На рис. 15-16 представлены микрофотографии поперечных сколов пленочных композиций ПЛА–ПГБ–хитозан (25:25:50) мас. % после абсорбции ионов железа из раствора $FeCl_3$ и ионов хрома из раствора $Cr_2(SO_4)_3$.

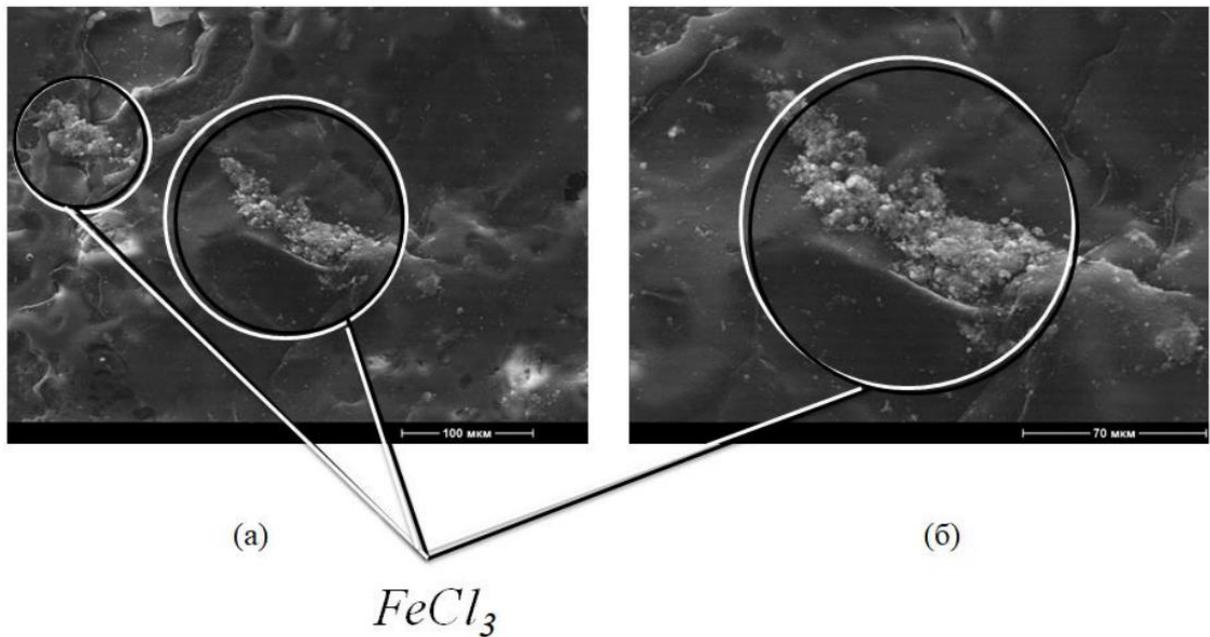


Рис. 15. СЭМ-микрофотографии поверхности сколов пленок композиции ПЛА–ПГБ–хитозан (25:25:50) мас. % после абсорбции из 0.3 моль/л раствора $FeCl_3$ при различных увеличениях ($\times 100$ мкм) (а) и ($\times 70$ мкм) (б)

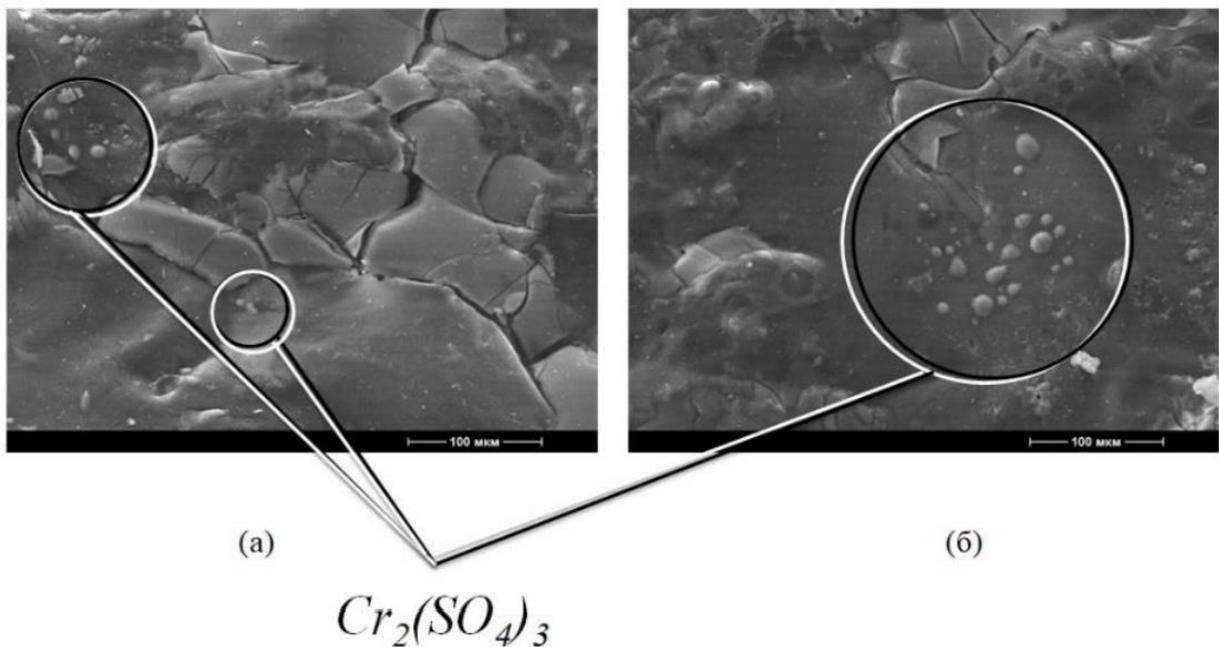


Рис. 16. СЭМ-микрофотографии поверхности сколов пленок композиции ПЛА–ПГБ–хитозан (25:25:50) мас. % после абсорбции из 0.3 моль/л раствора $Cr_2(SO_4)_3$ при различных увеличениях (масштаб $\times 100$ мкм) (а) и $\times 70$ мкм) (б)

Из микрофотографий видно, что абсорбция ионов металлов тройной смесью ПЛА–ПГБ–хитозан из концентрированных водных растворов исследуемых солей, приводит к заметным морфологическим изменениям полимерной поверхности, а также в области высоких значений концентрации солей к формированию фазы электролитов в виде дисперсных частиц, форма и распределение которых зависят от природы электролита. Так, для соли Cr^{3+} эти частицы имеют сфероподобный вид и пространственно отделены друг от друга, тогда как соли Fe^{3+} образуют мелкодисперсный слой, где все частицы контактируют между собой. В целом следует отметить, что абсорбция ионов тяжелых металлов композицией ПЛА–ПГБ–хитозан вследствие ее неоднородной структуры представляет собой сложный процесс, сопровождающийся структурной перестройкой полимерной матрицы, связанный с набуханием гидрофильного компонента хитозана в водной среде и гетерогенным распределением абсорбируемых ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} в матрице и на поверхности композита.

В процессе эксплуатации композиции на основе полиэфиров подвергаются влиянию таких агрессивных факторов как гидролиз, окисление, озонолиз, ультрафиолетовое излучение, а также воздействию многочисленных микроорганизмов, которые могут протекать одновременно или последовательно в зависимости от климатических особенностей окружающей среды. Гидролитическая деструкция полиэфиров ПЛА, ПГБ, а также их тройной композиции ПЛА–ПГБ–хитозан была изучена в водных растворах соляной кислоты различной концентрации в температурном интервале 25-70 °С. Полученные результаты представлены в табл. 6.

Табл. 6. Влияние параметров гидролиза на потерю массы пленок ПЛА, ПГБ и композиции ПЛА-ПГБ-хитозан (25:25:50) мас. %.

Время гидролиза при заданной температуре, ч		Потеря массы, %								
		ПЛА-ПГБ-хитозан			ПЛА			ПГБ		
		НСI, моль/л								
		0,005	0,1	0,2	0,05	0,1	0,2	0,05	0,1	0,2
25 °С	1	10,5	28,2	25,5	10,4	6,5	6,8	3,0	1,8	3,1
	2	15,3	50,4	54,2	12,2	8,9	8,6	3,5	2,5	4,5
	24	25,1	53,5	56,3	14,2	10,5	10,1	4,4	3,6	5,4
	72	25,4	54,2	56,6	14,2	9,9	10,1	4,7	3,0	5,4
40 °С	1	14,4	51,0	44,2	10,0	8,4	8,6	0,7	2,4	2,0
	2	19,8	55,2	52,8	11,8	10,2	10,9	0,8	2,8	2,3
	24	10,5	54,4	51,8	13,0	12,3	13,3	1,0	3,6	3,1
	72	9,8	54,9	52,3	13,2	12,5	13,6	1,0	3,6	3,2
70 °С	1	21,3	51,2	51,8	8,5	7,5	7,9	1,4	1,6	0,7
	2	31,2	54,0	52,1	9,8	9,4	10,0	1,6	1,9	0,9
	24	38,2	54,5	52,4	11,5	11,7	12,9	2,0	2,5	1,6
	72	22,0	58,2	51,2	11,7	11,9	13,1	2,1	2,5	1,7

Как видно из приведенных в таблице данных, скорость кислотного гидролиза полиэфиров и их композиций зависит от температуры, времени, а также от концентрации соляной кислоты. Потеря массы тройными композициями происходит, главным образом, за счет растворения хитозана в кислых средах. Однако в общем случае максимальная потеря массы композиции несколько больше, чем содержание в них хитозана, что, по-видимому, связано с гидролизом входящих в ее состав полиэфиров, так как присутствие полиэфиров затрудняет полное вымывание хитозана из композиций.

Процесс гидролитической деструкции сопровождается заметным изменением внешнего вида образцов. На рис. 17 приведены фотографии исходного пленочного образца и образцов после гидролитической деструкции в растворах с различной концентрацией HCl в течение 72 часов.



Рис. 17. Образцы пленок композиции ПЛА-ПГБ-хитозан (25:25:50) мас. % до и после кислотного гидролиза в растворах HCl различной концентрации: 0,005 (1), 0,1 (2), 0,2 (3) моль/л

Видно, что изменение концентрации HCl влияет на цвет пленок. Пленки, выдержанные в 0,1 М и 0,2 М растворах HCl, изменили свой цвет от желтоватого до белого, что свидетельствует о полном растворении хитозана, находящегося на поверхности пленок. Образец, выдержанный в 0,005 М растворе HCl, частично изменил свой цвет, однако при этом растрескался в большей степени. На всех пленках отчетливо видно возникновение микротрещин, характеризующих изменение поверхности и приводящих в дальнейшем к необратимому разрушению материала.

Материалы на основе полиэфиров и хитозана могут использоваться не только как сорбенты металлов, но также в качестве упаковки для пищевых продуктов, способной защитить их от агрессивного воздействия окружающей среды, в том числе и от УФ-излучения. В этой связи методом ИК-спектроскопии была изучена структура исходных и подвергнутых УФ-излучению ПЛА, ПГБ и хитозана в зависимости от времени облучения. Было показано, что спектральные характеристики хитозана после воздействия УФ-облучения остаются практически неизменными, в то время как в спектрах полиэфиров были обнаружены значительные изменения форм полос уже через 2 часа облучения (рис. 18-19).

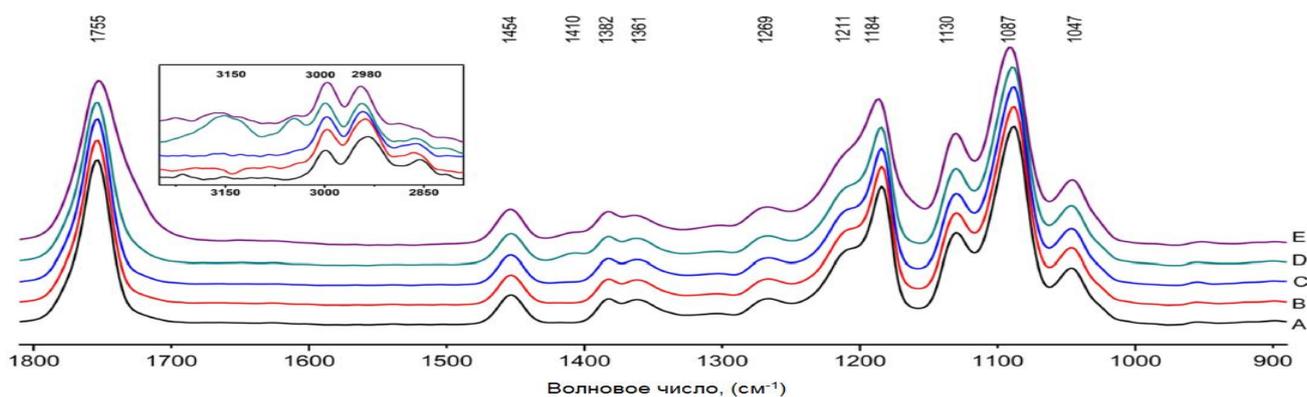


Рис. 18. ИК-Фурье спектры пленок ПГБ до (А) и после воздействия УФ-облучения в течение 2 (В), 5 (С), 24 (D) и 144 (Е) часов

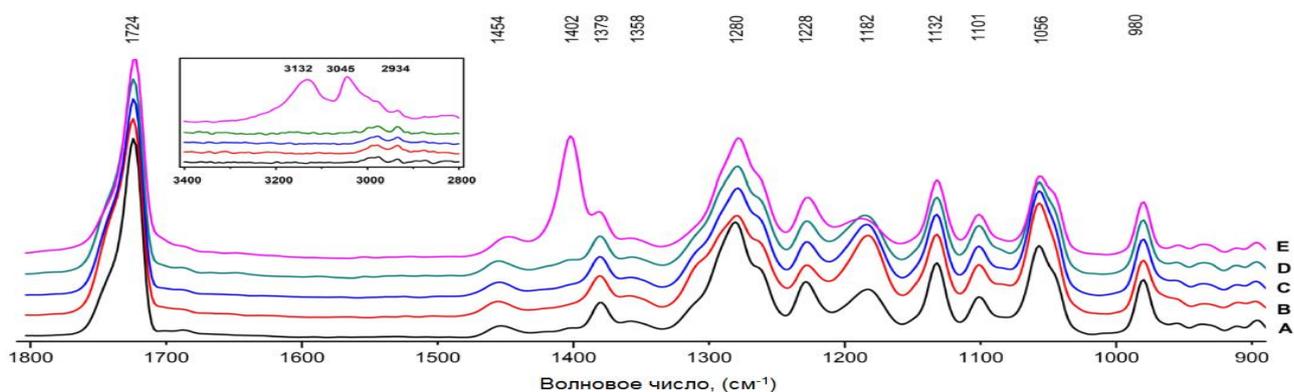


Рис. 19. ИК-Фурье спектры пленок ПЛА до (А) и после УФ-облучения в течение 2 (В), 5 (С), 24, (D) и 144 (Е) часов

На основании полученных данных был предложен механизм деструкции полиэфиров, заключающийся в разрыве эфирных связей, согласно следующей схеме (рис. 20):

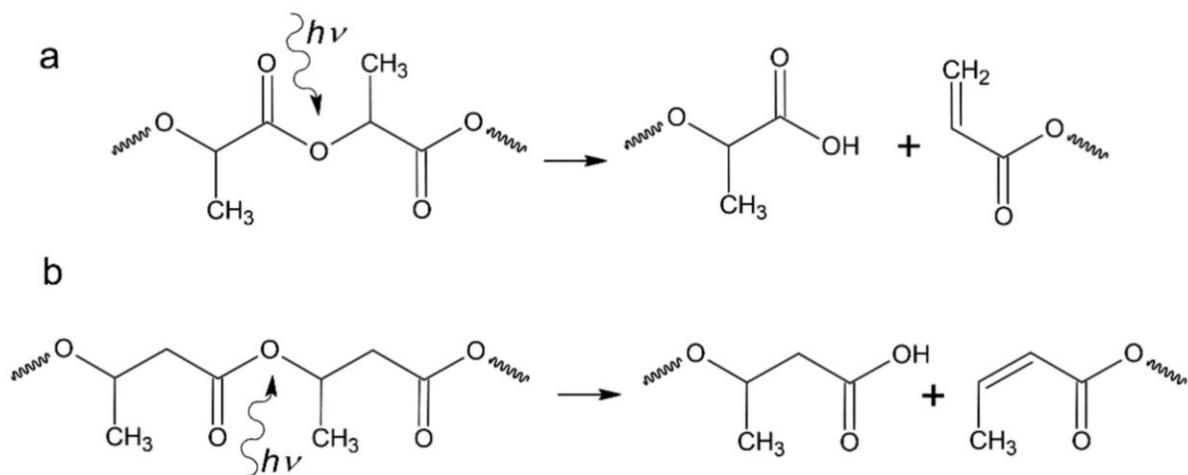


Рис. 20. Схема деструкции ПЛА (а) и ПГБ (б) под действием УФ-облучения.

Таким образом, разрушение полиэфиров под действием УФ-излучения происходит с разрывом сложноэфирных связей и образованием свободных карбоксильных групп и ненасыщенных связей в α -положении и β -положении к сложноэфирным группам, что приводит к уменьшению молекулярной массы полимеров, следствием чего является охрупчивание полимерной композиции, наблюдаемое после 144 ч. УФ-облучения.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Разработаны научно обоснованные принципы создания двойных и тройных биоразлагаемых полимерных композиций на основе синтезируемых из природного сырья полиэфиров полилактида, поли(3-гидроксибутирата) и полисахарида хитозана, предназначенных для использования в агрессивных средах в качестве сорбентов тяжелых металлов из сточных вод и способных разлагаться после окончания срока эксплуатации.

Изучены термические и гидролитические свойства, морфология, биодеструкция в почве, и абсорбция ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} из водных сред полученными композициями, а также проведен кинетический анализ процесса.

1. В твердой фазе под действием сдвиговых деформаций разработаны композиции алифатических полиэфиров ПЛА-ПГБ и пластификатора ПЭГ различного молекулярного веса. Установлено влияние состава композиций и молекулярного веса используемого ПЭГ на комплекс термических и механических свойств, а также способность к биоразложению полученных композиций. При изучении грибостойкости ПЛА, ПГБ и их смесей показано, что ПГБ в отличие от ПЛА является полностью биоразлагаемым полимером, а биоразлагаемость полученных композиций зависит от их состава и возрастает с увеличением содержания ПГБ.

2. Из жидкой фазы в хлороформе получены двойные пленочные композиции ПЛА-хитозан и ПГБ-хитозан с соотношением компонентов (50:50) мас. %. В растворах HCl различной концентрации (0,005-0,2) моль/л в температурном интервале 25-70 °C изучен гидролиз полученных композиций. Установлено, что стабильность композиции ПГБ-хитозан в кислых средах выше, чем у аналогичной композиции ПЛА-хитозан.

3. При изучении биоразлагаемости пленочных композиций ПЛА-хитозан и ПГБ-хитозан, экспонированных в почве, обнаружено, что композиции на основе ПГБ подвергаются деструкции в большей степени, чем композиции на основе ПЛА, что свидетельствует о различном механизме их деструкции.

4. Сорбция ионов железа из водных растворов двойными пленочными композициями ПЛА-хитозан и ПГБ-хитозан была изучена методом рентгенофлуоресцентного анализа. Показано, что кинетика сорбции подчиняется уравнению псевдопервого порядка. Замена ПЛА на ПГБ в бинарных композициях с хитозаном приводит к увеличению сорбции Fe^{3+} более чем в два раза. Полученный результат связан с пониженной кристалличностью ПЛА по сравнению с ПГБ, что было установлено при изучении теплофизических характеристик этих композиций методом ДСК и, как следствие, их различным влиянием на сорбционную способность композиций.

5. Изучены гидролиз тройной композиции ПЛА-ПГБ-хитозан с соотношением компонентов (25:25:50) мас. % и влияние условий проведения гидролиза (кислотность, температура, время) на протекание процесса. Показано, что добавление хитозана к ПЛА и ПГБ приводит к увеличению степени и скорости гидролиза полученной композиции по сравнению с исходными полиэфирами.

6. Определены термические параметры и абсорбционная способность тройной композиции ПЛА-ПГБ-хитозан по отношению к ионам железа и хрома. С использованием модели Ленгмюра рассчитаны характеристики тройных композиций по отношению к ионам Fe^{3+} и Cr^{3+} . Продемонстрировано, что при одинаковой концентрации ионов железа и хрома в растворе количество абсорбированного железа выше, чем хрома, что, очевидно, связано с

различиями электронного строения ионов, определяющих их взаимодействие с функциональными группами хитозана.

7. Методом СЭМ изучена структура исходных композиций и композиций, содержащих абсорбированные ионы металлов. Обнаружено, что абсорбция ионов металлов тройной смесью ПЛА–ПГБ–хитозан в концентрированных водных растворах исследуемых электролитов приводит к заметным морфологическим изменениям полимерной поверхности сколов, а также в области высоких значений концентраций к формированию фазы электролитов в виде дисперсных частиц, форма и распределение которых зависят от природы электролита.

8. Структурные изменения в полиэфирах ПЛА и ПГБ, подвергнутых УФ-облучению, были исследованы методом ИК-Фурье-спектроскопии. На основании анализа ИК-спектров ПГБ и ПЛА сделан вывод, что под действием УФ-излучения происходит разрыв сложноэфирных связей, сопровождающийся появлением интенсивных полос, свидетельствующих о разрыве химических связей и приводящих к снижению молекулярной массы полиэфиров, при этом процесс фотодеструкции ПГБ протекает преимущественно в аморфной фазе полимера.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Rogovina S. Z., Zhorina L. A., Gatin A. K., Prut E. V., Kuznetsova O. P., **Yakhina A. R.**, Olkhov A. A., Samoylov N. K., Grishin M. V., Iordanskii A. A., Berlin A. A. Biodegradable Polylactide–Poly (3-Hydroxybutyrate) Compositions Obtained via Blending under Shear Deformations and Electrospinning: Characterization and Environmental Application // *Polymers*. – 2020. – V. 12. – №. 5. – P. 1088 (1-18).
2. Роговина С. З., Жорина Л. А., Иорданский А. Л., Прут Э. В., **Яхина А.Р.**, Грачев А. В., Шапагин А. В., Кузнецова О. П., Берлин А. А. Новые биоразлагаемые абсорбенты на основе полилактида, поли(3-гидроксибутирата) и хитозана для сорбции ионов железа и хрома // *Высокомолекулярные соединения*. – 2021. – Т. 63. – №. 6. – С. 430–442.
3. Zhorina L. A. Iordanskii, A. L., Rogovina, S. Z., Grachev, A. V., **Yakhina, A. R.**, Prut, E. V., & Berlin, A. A. Thermal characterization and sorption of FeIII ion by ternary polylactide–poly-3-hydroxybutyrate–chitosan compositions // *Mendelevov Communications*. – 2021. – V. 31. – №. 1. – P. 104-106.
4. Роговина С. З., Жорина Л. А., Иорданский А. Л., Ольхов А.А., **Яхина А. Р.**, Кучеренко Е. Л., Берлин А. А. Гидролиз биоразлагаемых волокнистых и пленочных материалов на основе полиэфиров полилактида, поли(3-гидроксибутирата) и их композиции с хитозаном // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. – 2022. – № 2. – С. 2–8.
5. Rogovina S. Zhorina, L., **Yakhina, A.**, Shapagin, A., Iordanskii, A., & Berlin, A. Hydrolysis, Biodegradation and Ion Sorption in Binary Biocomposites of Chitosan with Polyesters: Polylactide and Poly (3-Hydroxybutyrate) // *Polymers*. – 2023. – V. 15. – №. 3. – P. 645 (1-13).
6. Rogovina S. Lomakin, S., Usachev, S., **Yakhina, A.**, Zhorina, L., Berlin, A. Thermal Behavior of Biodegradable Compositions of Polylactide and Poly (3- hydroxybutyrate) with Chitosan and the Effect of UV Radiation on Their Structure // *Applied Sciences*. – 2023. – V. 13. – №. 6. – P. 3920 (1-17).