

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ  
ИМ. Н. Н. СЕМЕНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

*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»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук

Роговина Светлана Захаровна

Москва - 2024

## Содержание

ВВЕДЕНИЕ .....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	13
1.1. Биоразлагаемые полимерные композиционные материалы .....	13
1.2. Полилактид .....	14
1.2.1. Получение полилактида из молочной кислоты .....	16
1.2.2. Физико-химические свойства полилактида .....	17
1.2.3. Применение полилактида .....	18
1.2.4. Механизмы деструкции полилактида .....	19
1.3. Полигидроксиалкоаноаты: поли(3-гидроксибутират) .....	26
1.3.1. Синтез поли(3-гидроксибутирата) .....	27
1.3.2. Физико-химические свойства поли(3-гидроксибутирата) .....	29
1.3.3. Применение поли(3-гидроксибутирата) .....	30
1.3.4. Механизмы деструкции поли(3-гидроксибутирата) .....	31
1.4. Хитозан .....	33
1.4.1. Методы получения хитозана .....	35
1.4.2. Физико-химические свойства хитозана .....	38
1.4.3. Применение хитозана в качестве упаковочных материалов.....	39
1.5. Адсорбция и удаление загрязняющих веществ .....	40
1.5.1. Модели и кинетика адсорбции .....	41
1.5.2. Использование хитозана в качестве адсорбента.....	43
1.6. Создание биоразлагаемых полимерных композиций.....	44
1.6.1. Композиции ПЛА с полимерами различных классов .....	45
1.6.2. Композиты на основе хитозана и поли(3-гидроксибутирата).....	48
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	52
2.1. Объекты исследования.....	52
2.2. Получение композиций.....	52
2.2.1. Получение смесей ПЛА-ПГБ-ПЭГ методом смешения в условиях сдвиговых деформаций.....	52
2.2.2. Прессование смесей ПЛА-ПГБ-ПЭГ.....	52
2.2.3. Получение композиционных пленок ПЛА-ПГБ-хитозан из раствора .....	53

2.3. Методы исследования .....	53
2.3.1. Механические испытания .....	53
2.3.2. Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ .....	53
2.3.3. Исследование абсорбции ионов металлов двойными и тройными композициями методом рентгено-флуоресцентного анализа .....	54
2.3.4. Гидролиз двойных и тройных композиций .....	55
2.3.5. Исследование биоразлагаемости изучаемых образцов в условиях, имитирующих окружающую среду .....	55
2.3.6. Лабораторные испытания исследуемых образцов на стойкость к воздействию грибов .....	56
2.3.7. Исследование влияния УФ-излучения на ПЛА и ПГБ методом ИК-Фурье-спектроскопии .....	57
2.3.8. Сканирующая электронная микроскопия .....	57
ГЛАВА 3. Твердофазный способ получения композиций ПЛА-ПГБ-ПЭГ .....	58
3.1. Метод получения композиций.....	58
3.2. Теплофизические свойства ПЛА, ПГБ и их композиций .....	59
3.3. Механические характеристики ПЛА, ПГБ и их композиций .....	63
3.4. Оценка грибостойкости композиций .....	70
3.5. Оценка потери массы образцов после экспонирования в почве.....	72
ГЛАВА 4. Жидкофазный способ получения двойных пленочных композиций ПЛА-хитозан и ПГБ-хитозан и исследование их свойств .....	76
4.1. Метод получения композиций.....	76
4.2. Сравнительное исследование сорбционной способности композиций ПЛА- хитозан и ПГБ-хитозан .....	77
4.3. Кинетика сорбции ионов $Fe^{3+}$ .....	78
4.4. Теплофизические характеристики композиций ПЛА-хитозан и ПГБ-хитозан .....	81
4.5. Гидролиз исходных полиэфиров ПЛА и ПГБ и их композиций .....	87
4.6. Биодеструкция композиционных пленок ПЛА-хитозан и ПГБ-хитозан .....	92
4.7. Морфология двойных композиций ПЛА-хитозан и ПГБ-хитозан .....	94
ГЛАВА 5. Жидкофазный способ получения тройных пленочных композиций ПЛА-ПГБ-хитозан и исследование их свойств .....	96

5.1. Метод получения композиций.....	96
5.2. Абсорбция ионов $Fe^{3+}$ и $Cr^{3+}$ композицией ПЛА-ПГБ-хитозан.....	96
5.3. Теплофизические характеристики композиции ПЛА-ПГБ-хитозан .....	101
5.4. Морфология композиций ПЛА-ПГБ-хитозан.....	106
5.5. Гидролиз полимерных композиций ПЛА-ПГБ-хитозан .....	109
5.6. Исследование воздействия УФ-излучения на полиэфиры ПГБ и ПЛА методом ИК-спектроскопии .....	113
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ .....	117
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	120

## ВВЕДЕНИЕ

Широкое распространение синтетических полимеров нефтяного происхождения в качестве углеводородного сырья в последние десятилетия привело к возникновению проблем, связанных с их переработкой и утилизацией. Как известно, полимерные изделия характеризуются широким спектром применения. Они обладают высокой тепло-, влаго- и солнцестойкостью, отличными механическими свойствами, а также термическими и барьерными свойствами. Однако синтез полимеров из нефти связан с рядом проблем, основная из которых заключается в том, что запасы ископаемого топлива ограничены и, следовательно, в будущем его стоимость должна возрасти. При этом процессы переработки или сжигания полимерных отходов технологически сложны и требуют больших затрат. В то же время, поскольку синтетические полимеры устойчивы к воздействию микроорганизмов, использование традиционных пластиков неминуемо влечет за собой появление трудностей с утилизацией отходов, приводящих к загрязнению атмосферы.

В 1950-2017 годах в мировом масштабе произведено около 6,3 миллиарда тонн полимерных материалов, и примерно 368 миллионов тонн в 2019 году. В том числе на переработку и сжигание полимерных изделий после окончания срока эксплуатации ушло лишь 7 и 12 % соответственно, тогда как остальная часть либо пополнила стихийные свалки, либо стала частью, так называемых, мусорных островов. В этой связи проблема утилизации полимерных отходов, так же, как и уменьшение объемов производимого полимерного мусора и минимизация его распространения приобретает особую остроту.

Сегодня рынок полимеров располагает довольно ограниченным объемом исходных продуктов, поэтому для улучшения экономических и потребительских характеристик конечного изделия часто используются композиции полимеров. В странах Европейского союза существует лишь 4 вида полимеров – полипропилен, полиэтилен, поливинилхлорид и полиэтилентерефталат, которые составляют 3/4 рынка полимеров, в то время как общий объем производства европейских компаний составляет 17 % мирового рынка полимеров. В настоящее время

наиболее крупным производителем полимеров является Китай, занимающий 1/3 мирового рынка, а 2/3 производимых и потребляемых полимеров составляют крупнотоннажные полимеры. На долю российского рынка полимерной промышленности приходится чуть более двух процентов мирового объема, при этом около пятнадцати процентов всей промышленной продукции в России изготавливается из пластика.

В связи с экологическими проблемами и ограниченностью запасов нефти, являющейся главным источником для синтеза полимеров, исследования многочисленных научных институтов и компаний в настоящее время посвящены изучению природных полимеров, способных к биоразложению. Исследования показали, что как биоразлагаемые полимеры природного происхождения, так и полученные синтетическим путем, во многих случаях могут заменить производственные полимеры.

Под биоразлагаемыми полимерами понимают материалы, способные разлагаться на углекислый газ и воду под действием микроорганизмов в естественных условиях окружающей среды. К биоразлагаемым полимерам, представляющим интерес в настоящее время, относятся алифатические полиэфиры: полимолочная кислота (ПЛА) и поли(3-гидроксибутират) (ПГБ), которые синтезируются из природного сырья химическим и микробиологическим способами соответственно. Их способность перерабатываться на традиционном полимерном оборудовании и превосходные термические и механические свойства сделали их конкурентоспособными по сравнению с крупнотоннажными синтетическими полимерами. Но по сравнению с синтетическими полимерами они имеют ряд существенных недостатков, основными из которых являются немалая стоимость, хрупкость и термическая нестабильность при переработке, что препятствует их практическому применению в промышленности. Получение композиций на основе таких полимеров является достаточно эффективным и экономичным решением для создания новых продуктов с усовершенствованными свойствами.

Кроме того, еще одной экологической проблемой является загрязнение воды тяжелыми металлами - это один из наиболее серьезных вызовов, требующих масштабных мер и значительных финансовых затрат. Нерастворимые в воде оксиды, сульфаты и сульфиты металлов оказывают вредное воздействие на человеческий организм. Несмотря на это, традиционные методы очистки воды в виде преципитации или флокуляции остаются недостаточно эффективными и активно заменяются современными абсорбционными технологиями, где биологические разлагаемые полимерные композиции выступают как инновационные биоразлагаемые полимерные абсорбенты для сорбции ионов металлов при селективной очистке воды.

**Целью диссертационной работы** было создание и исследование совокупности свойств новых двойных и тройных полимерных композиций на основе биоразлагаемых полиэфиров полилактида, поли(3-гидроксибутирата) 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 Брабендер 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-гидроксibuтирата) 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 рентгено-флуоресцентного анализа на рентгено-флуоресцентном 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”

(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 полиэфиров 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 полиэфиров 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 и поли(3-гидроксibuтирата) 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 и 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 11<sup>st</sup> 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.

**Объём 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.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Биоразлагаемые полимерные композиционные материалы

По данным European Bioplastics 2022 г. в настоящее время производство синтетических полимеров, необходимых для современной жизни человека, составляет приблизительно 370 миллионов т/год. При этом уровень вторичной переработки получаемых из них изделий не превышает 9 % от общего объема производимых полимеров [1], что неизбежно приводит к загрязнению окружающей среды.

Огромные «острова» пластиковых отходов в мировом океане претерпевают естественные процессы, такие как биоразложение, ультрафиолетовое излучение, и окисление, в результате чего образуются маленькие кусочки размером 1-5 мкм, называемые микропластиком [2], присутствие которых было обнаружено даже в ледяных глыбах Антарктики [3]. Морские организмы поглощают эти микропластики из водных сред вместе с пищей [4], в результате чего было зарегистрировано их присутствие в различных видах живых организмов от зоопланктона [5] до рыб [6] и, как следствие, последующее накопление в пищевых продуктах [7]. Употребление в пищу таких продуктов может приводить к различным негативным последствиям, включая физические повреждения [8], гормональные сбои [9] и даже смерть [10], что свидетельствует о назревшей необходимости решения проблемы загрязнения водных экосистем микропластиками, негативно влияющими на здоровье человека [11].

Полученные из природного сырья биопластики являются биоразлагаемыми и поэтому могут рассматриваться как альтернатива полимерам, синтезированным из нефти. Биоразлагаемые полимеры позиционируются как материалы, способные разлагаться под действием окружающей среды с образованием углекислого газа и воды [12]. Мировое производство таких материалов в настоящее время непрерывно возрастает [13-26]. Среди многочисленных биоразлагаемых полимеров значительный интерес представляют природные полисахариды (крахмал,

целлюлоза, хитин и др.), а также синтезируемые из природного сырья полилактид (ПЛА), полибутилентерефталат (ПБАТ), поли(бутилен-сукцинат) (ПБС), полигидроксиалканоаты (ПГА), в том числе поли-(3-гидроксибутират) и др. (рис. 1.1) [27].

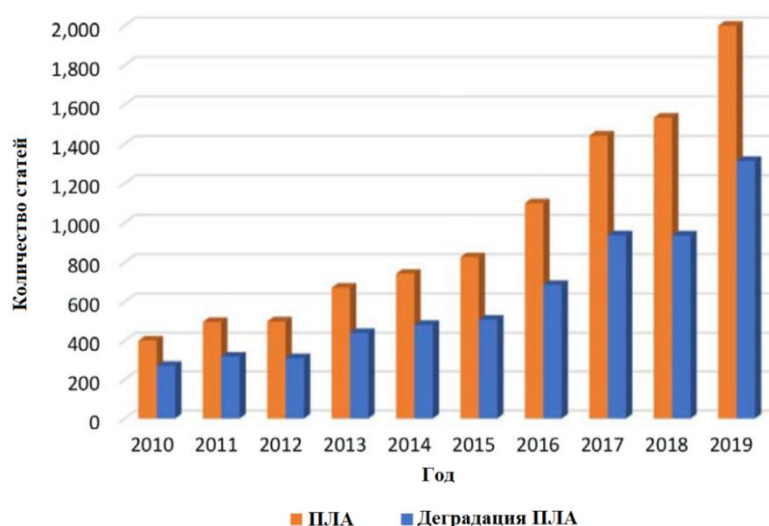


**Рис.1.1.** Мировые объемы производства биоразлагаемых пластиков (2020 г.)

## 1.2. Полилактид

Полилактид (ПЛА) является одним из наиболее широко используемых биополимеров, объем производства которого составил в 2021 г. 33 % от всех биопластиков (European Bioplastics 2022). Этот алифатический полиэфир синтезируется из возобновляемых ресурсов, образующихся при брожении сельскохозяйственных отходов [28], и используется в различных областях, включая медицину и медицинские устройства, в частности, временные имплантаты [29], а также для производства упаковки, волокон, в автомобилестроении и т. д. ПЛА обладает множеством ценных свойств, включая прочность, жесткость, биосовместимость, термопластичность, а также способность к переработке на традиционном полимерном оборудовании [30-32].

На рис. 1.2 приведено количество статей, посвященных исследованию ПЛА, опубликованных в период с 2010 по 2019 годы.



**Рис. 1.2.** Количество статей, посвященных ПЛА (с 2010 г. по 2019 г.)

После окончания эксплуатации изделий из ПЛА неизбежно возникает вопрос об их утилизации. Известно, что биодеструкция ПЛА происходит в относительно агрессивных условиях, а именно при компостировании в почве или под воздействием морской воды [23]. Поэтому для повышения степени биоразложения изделий из ПЛА одним из эффективных способов может стать создание композитов на основе ПЛА с природными полисахаридами, такими как целлюлоза, хитозан и крахмал, которые способны легко деструктурировать в условиях окружающей среды [24-26]. После перехода полисахарида из матрицы смеси в почву или водную среду целостность изделий существенно ухудшается, собственная поверхность ПЛА, доступная для ферментативного воздействия, увеличивается, а скорость биоразложения полиэфира существенно ускоряется.

Благодаря перспективности использования и расширению областей практического применения изделий на основе ПЛА и их способности к биоразложению, изучение механизма его биодеструкции остается в центре внимания исследователей, о чем свидетельствует постоянно возрастающий объем многочисленных публикаций, посвященных этой проблематике [33-38].

Недавние исследования продемонстрировали, что нахождение изделий из полилактида в почве после завершения их жизненного цикла при условиях окружающей температуры, приводит к значительному загрязнению окружающей

среды, что аналогично ситуации со синтетическими полимерами [36-37]. В отличие от полилактида, другой алифатический полиэфир природного происхождения – поли(3-гидроксибутират), который отличается от полилактида одной  $-CH_2$  группой в химическом составе, хорошо разлагается в почве. Таким образом, проблемы утилизации ПЛА аналогичны проблемам, возникающим при утилизации изделий, получаемых из традиционных синтетических полимеров.

В этой связи очевидна необходимость проведения углубленных исследований по изучению процессов биоразложения ПЛА и долгосрочного влияния постоянно возрастающих объемов отходов ПЛА на окружающую среду [39-41].

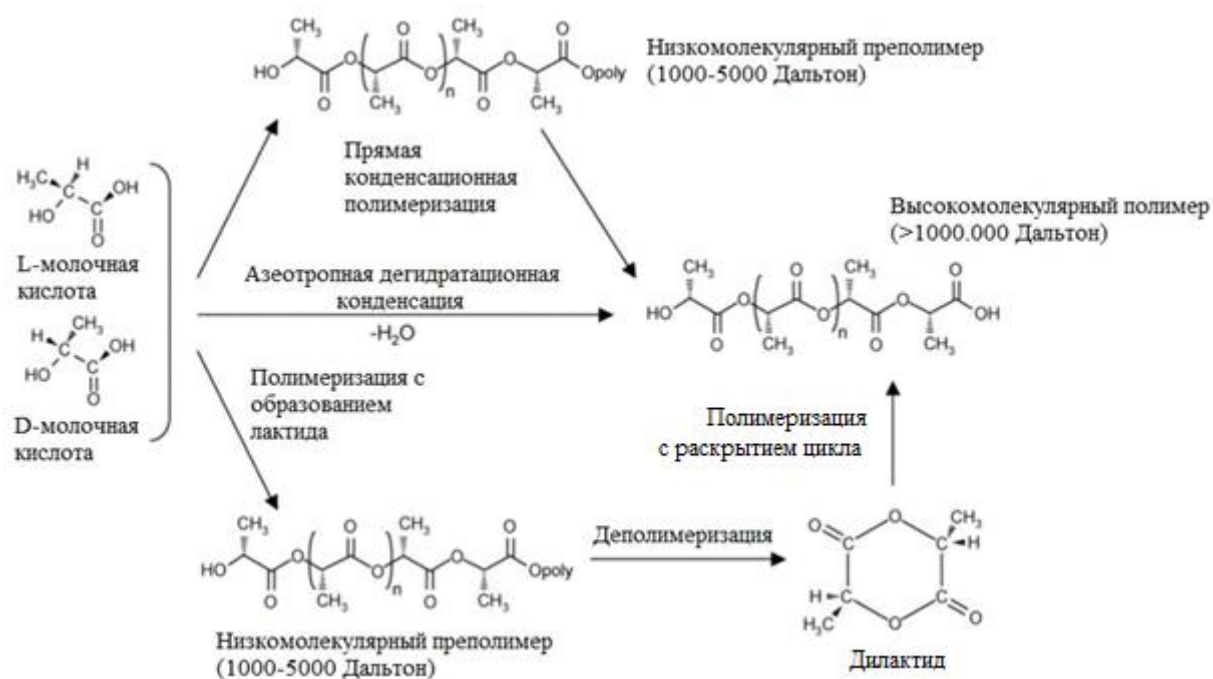
### 1.2.1. Получение полилактида из молочной кислоты

Впервые полилактид был синтезирован в 1845 г. Теофилом-Жюлем Пелузом [42] и появился в продаже в 1990-х годах; основными производителями ПЛА в настоящее время являются американские компании Cargill и Dow Chemicals [43-44]. Для молочнокислого брожения используют крахмал, глюкозу, лактозу и мальтозу, получаемые из кукурузы и картофеля.

Поскольку молочная кислота является хиральной молекулой с изомерами L- и D-типа, существуют три формы полилактида: поли(L-лактид), поли(D-лактид) и поли(D, L-лактид) [45-47]. В 1932 г. Каротерс синтезировал низкомолекулярный полилактид, однако из-за высокой стоимости синтеза и низкой стабильности продукта этот синтез не был признан успешным [48]. В 1954 г. компания DuPont начала производство ПЛА с более высокой молекулярной массой и подала заявку на патент, намереваясь выйти на коммерческий рынок [49].

В настоящее время существуют три метода синтеза ПЛА, молекулярный вес ( $M_w$ ) которого превышает 10000: (а) прямая конденсация; (б) азеотропная дегидратационная конденсация; и (в) полимеризация с раскрытием цикла дилактида (рисунок 1.3).





**Рис. 1.3.** Схема синтеза полилактида из молочной кислоты

В настоящее время циклическая полимеризация дилактида является одним из основных методов промышленного производства высокомолекулярного полилактида. Дилактид имеет три стереических изомера – L-лактид, мезолактид и D-лактид [50]. Являясь циклическим димером, он может быть образован дегидратацией в отсутствие растворителей в мягких условиях.

### 1.2.2. Физико-химические свойства полилактида

Молекулярная масса и изомеры ПЛА играют ключевую роль в определении его физико-химических свойств. Как и сам ПЛА, молочная кислота проявляет оптическую активность и имеет L- и D-изомеры. В результате взаимодействия этих изомеров образуются четыре изомера ПЛА: поли-L-лактид — полукристаллический полимер с организованной цепной структурой; поли-D-лактид — кристаллический полимер с аналогичной структурой; поли-D,L-лактид — аморфный полимер, получаемый из смеси изомеров; и мезо-полимолочная кислота, возникающая при полимеризации мезо-лактида. С увеличением молекулярной массы возрастает температура стеклования ПЛА [51].

Аморфный ПЛА, будучи гидрофобным, растворим в ряде органических растворителей, таких как диоксан, бензол, тетрагидрофуран и ацетонитрил, в то время как ни аморфный, ни кристаллический ПЛА не растворяются в метаноле и этаноле. Однако кристаллический ПЛА может растворяться в хлорированных растворителях и бензоле при высоких температурах [52].

Физико-химические характеристики ПЛА сопоставимы со свойствами синтетических полимеров, и его можно перерабатывать на стандартном оборудовании (литье под давлением, экструзия пленки, выдувное формование, формование волокон, вспенивание и т. д.) [53]. По своим механическим свойствам ПЛА аналогичен таким полимерам, как полиэтилентерефталат, полиэтилен и полипропилен, однако относительное удлинение при разрыве ниже, что делает его пригодным для конкуренции с синтетическими материалами [54-55].

### 1.2.3. Применение полилактида

С 1970-х годов благодаря отличной биосовместимости и способности к биодеградации, ПЛА активно используются в самых разных сферах медицины [56], начиная с адресной доставки лекарств, где он используется в качестве носителя, обеспечивающего постепенное высвобождение биологически активных веществ и их последующую доставку в требуемый орган [57-58], до тканевой инженерии [59], когда клетки выращиваются на каркасе из ПЛА, находящемся в месте дефекта. При введении *in vivo* вследствие протекания гидролиза каркас способен со временем разрушаться [60].

К основным недостаткам полилактида (ПЛА) при его применении в биомедицине относятся его гидрофобные свойства, которые могут вызывать воспалительные реакции в организме, ограниченное количество функциональных групп, что затрудняет клеточную адгезию, критически важную для создания полимерных матриц, и подверженность гидролитическому разложению [61].

Тем не менее, прозрачность, высокая прочность и способность формироваться в различные формы, такие как пленки и волокна, значительно

увеличивают спектр его возможного применения. Таким образом, помимо биомедицинских целей, ПЛА активно используется в других отраслях, таких как производство упаковки, одноразовых тарелок и контейнеров. ПЛА имеет хорошую водо- и кислородопроницаемость [62, 63], что делает его подходящим для упаковки свежих продуктов. В отличие от полиэтилентерефталата и полистирола, которые также постоянно применяются в этой сфере, ПЛА производится из возобновляемых источников, что весьма актуально в условиях современного экологического кризиса.

В то же время необходимо отметить, что волокна из ПЛА по своим механическим характеристикам сопоставимы с обычными полиэфирными и нейлоновыми волокнами [64].

Применение ПЛА в сельском хозяйстве, в частности, в виде пленок для мульчирования, позволяет успешно заменять изделия, изготавливаемые из неразлагаемых синтетических полимеров, поскольку он пригоден для компостирования и не наносит вреда почве и окружающей среде [65, 66].

В связи с тем, что количество производимого ПЛА постоянно увеличивается, а его стоимость снижается, области возможного применения ПЛА значительно расширяются.

#### **1.2.4. Механизмы деструкции полилактида**

В общем случае деструкция ПЛА может протекать в результате гидролитического, микробиологического, ферментативного, фотохимического, окислительного, термического и химического воздействия на полимер.

Под воздействием таких агрессивных факторов, как кислород, влага и микроорганизмы, ПЛА подвергается разложению, в результате которого образуются углекислый газ, вода и небольшое количество нетоксичных соединений [67]. На процесс разложения ПЛА оказывают влияние множество факторов, включая температуру гидролиза, соотношение изомеров в исходном

полимере, уровень pH окружающей среды, влажность, время хранения [68], а также размеры и форма готовых изделий [69, 70].

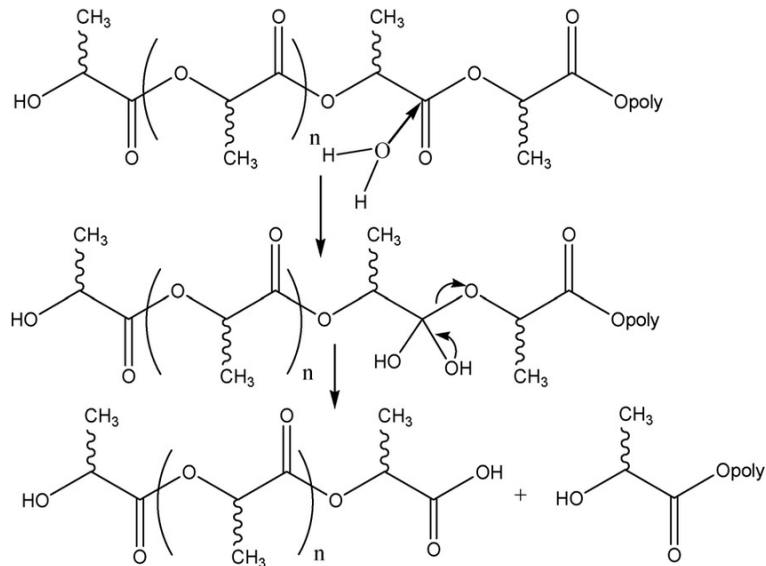
Кроме того, необходимо отметить, что в процессе эксплуатации в жестких условиях изделия из ПЛА могут также подвергаться нежелательной деградации [71-73].

Ниже описаны основные процессы, происходящие при деструкции ПЛА.

### **Гидролитическая деструкция ПЛА**

Согласно современным представлениям, деструкция ПЛА при экспонировании в почве на начальных стадиях протекает вследствие реакции гидролиза сложноэфирных связей.

Влияние влажности приводит к разложению сложных эфирных групп в цепи ПЛА, сопровождающееся снижением молекулярной массы и возможным выделением растворимых олигомеров [74, 75]. В результате гидролиза образуются кислотные группы, которые, в свою очередь, снижают уровень pH и, следовательно, концентрацию ионов  $H^+$ , ускоряющих реакцию. Процесс гидролитической деструкции ПЛА протекает в аморфных областях, что приводит к увеличению кристалличности полимера [76, 77]. Основными параметрами, влияющими на гидролитическую деструкцию ПЛА в водных растворах, являются количество абсорбированной воды, скорость и величина коэффициента диффузии, а также растворимость продуктов гидролиза. На рис. 1.4. приведена схема гидролиза ПЛА.



**Рис. 1.4.** Гидролиз ПЛА

Как следует из рисунка, расщепление сложноэфирных связей под воздействием воды приводит к последовательному снижению молекулярной массы полимера. В процессе гидролиза происходит фрагментация, а затем биodeградация ПЛА с образованием  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ .

Гидролиз ПЛА может протекать гетерогенно как поверхностная реакция и в объеме как гомогенный процесс. Гетерогенный или поверхностный гидролиз происходит в том случае, когда его скорость превышает скорость диффузии воды в частицу, а сама частица при этом сжимается. При гомогенном или объемном гидролизе форма частиц остается неизменной, но ее объем уменьшается со временем [78].

В общем случае гидролитическая деструкция включает в себя процесс диффузии молекул воды, который берет начало в аморфных областях и ведет к расщеплению сложных эфирных связей. Вследствие этого гидролиз протекает по границе кристаллической фазы.

Существует большое число работ, посвященных исследованию гидролитической деструкции ПЛА [38, 79–82]. В частности, в [79] было изучено влияние растворов этанола на процесс гидролиза, и показано, что скорость гидролиза возрастает в случае использования 50 % раствора этанола, поскольку молекулы этанола диффундируют в полимерную матрицу быстрее, чем молекулы

воды. В [80] изучено влияние наночастиц диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ), в [83] модифицированного эпоксидного олигомера, используемого в качестве удлинителя полимерной цепи, в [84] температуры, в [85] щелочной среды, и органических модификаторов в [86] на гидролитическую деградацию ПЛА.

### **Деструкция ПЛА под действием микроорганизмов**

По сравнению с другими биоразлагаемыми полимерами ПЛА разлагается в почве в течение более длительного времени, поскольку устойчив к атаке микроорганизмов [87, 88]. Биодеструкция ПЛА в условиях компостирования протекает под действием бактерий *Thermopolyspora* spp [89], а в лесной почве – бактерий *Actinomadura* [90] и *A.keratinilytica* [91]. ПЛА может деструктировать также и в воде, содержащей такие виды бактерий как *Saccharothrix*, *Kibdelosporangium*, *Pseudonocardia*, *Lentzea* и *Amocolatopsis* [92].

В ряде исследований сообщалось об увеличении скорости биоразложения ПЛА за счет включения в почву сообщества микроорганизмов, содержащего мезофильные бактерии [93], актиномицеты [92], *Actinomadura keratinilytica*, *Laceyella sacchari*, *Nonomuraea* spp, *Thermoactinomyces vulgalis* [94] и *Bordetella petrii* [95], а также органические отходы и навоз [96]. Таким образом, добавление в почву вышеперечисленных видов бактерий способствует деградации ПЛА и переработке его отходов.

В общем случае при воздействии микроорганизмов на ПЛА происходит деструкция полимерной цепи, приводящая к образованию низкомолекулярных полимеров и олигомеров [97]. Необходимо отметить, что отличительной особенностью деструкции ПЛА при экспонировании в почве является тот факт, что начальной стадией биоразложения высокомолекулярного ПЛА является гидролиз, и лишь затем ПЛА деструктирует под действием микроорганизмов [98].

## Ферментативная деструкция ПЛА

В то же время ферментативная деструкция ПЛА протекает только на поверхности твердого субстрата как за счет поверхностной эрозии, так и потери массы, поскольку ферменты не могут проникнуть в твердый полимерный субстрат. Ферменты избирательно разрушают аморфные или менее упорядоченные участки полимера, которые позволяют им диффундировать в субстрат, где затем кристаллические участки также подвергаются деградации. В этом процессе молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение неразложившегося твердого субстрата не изменяются в ходе ферментативной деструкции, поскольку разрушается только полимер на поверхности субстрата, а низкомолекулярные продукты деструкции удаляются из субстрата путем солубилизации в окружающей водной среде.

Процессы деструкции ПЛА как под действием ферментов, так и в условиях гидролиза включают в себя расщепление сложноэфирных связей полимера [89, 99] и приводят к образованию олигомеров и мономеров молочной кислоты. При этом для того, чтобы обеспечить питательный субстрат для своего роста бактериальная клетка поглощает олигомеры и мономеры молочной кислоты [100].

В частности, под действием фермента деполимеразы происходит разрыв эфирных связей ПЛА с образованием олигомеров, димеров и мономеров, при этом мембраны микроорганизмов могут проникать и в низкомолекулярные соединения. В результате межклеточные ферменты расщепляют ПЛА до углекислого газа и воды [101].

## Фотодеградация ПЛА

В настоящее время принято считать, что основным фактором изменения климата на земле является эмиссия  $\text{CO}_2$ , которая сопровождает процессы деструкции полимерных отходов (парниковый эффект). Для ПЛА этот показатель составляет примерно 1,60 кг/кг, что ниже, чем для полипропилена (~1,85 кг/кг) и

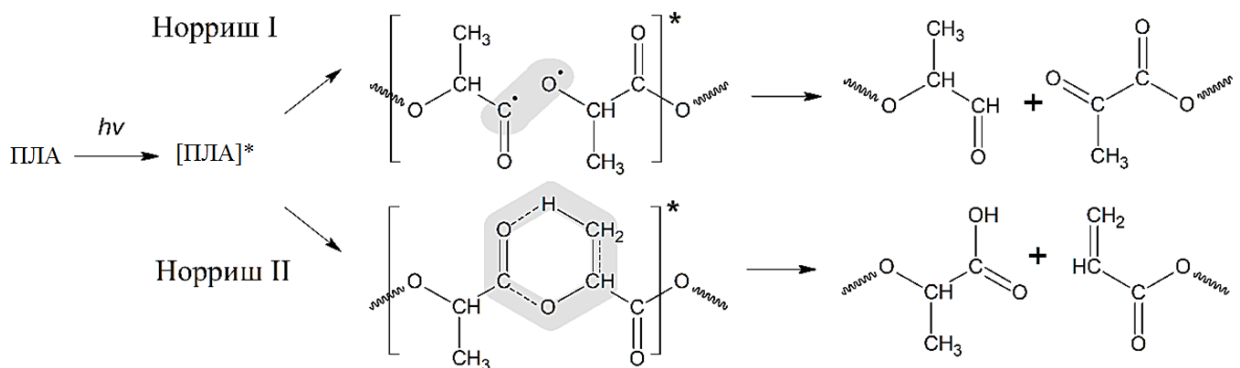
существенно меньше, чем для полистирола (~2,74 кг/кг), полиэтилентерефталата (~4,15 кг/кг) и нейлона 6 (~7,15 кг/кг) [102]. Таким образом замена вышеуказанных синтетических полимеров на ПЛА, производимый на основе сельскохозяйственных субстратов, потенциально может привести к значительному снижению выбросов парниковых газов [103]. Кроме того, значительным экологическим достоинством ПЛА по сравнению с синтетическими полимерами является то, что на его производство необходимо на 25–55 % меньше энергии, чем на производство бензина [104].

Общепризнано, что в условиях окружающей среды или в процессе эксплуатации способность к разложению изделий на основе ПЛА значительно усиливается при одновременном воздействии УФ-излучения и кислорода воздуха. Как известно, УФ-диапазон делится на подобласти, а именно УФ-А (315–400 нм), УФ-В (280–315 нм) и УФ-С (100–280 нм). Наиболее жесткий УФ-С диапазон интенсивно поглощается озоном, кислородом и углекислым газом при прохождении солнечного света через атмосферу Земли. В результате люди и окружающая среда подвергаются воздействию более высоких уровней УФ-В излучения, причем именно УФ-В лучи оказывают наиболее неблагоприятное воздействие на здоровье человека, животных, морских организмов, растительный мир, но в то же время способствует утилизации полимерных отходов, в частности упаковок из ПЛА.

В связи с этим возникает необходимость тщательного изучения механизма фотоокисления с целью оценки срока службы изделий из ПЛА, а также определения степени загрязнения окружающей среды промежуточными и конечными продуктами деструкции и установление их токсичности. В литературе представлено значительное количество работ, в которых изучалось влияние УФ-излучения на кинетику и механизм фотодеградаци ПЛА, а также композиций на его основе [105–109]. При этом большое число исследований посвящено изучению изменения молекулярной массы, механических свойств и морфологии ПЛА в процессе фотодеструкции, а также оценке химического состава образующихся промежуточных и конечных продуктов [105, 109, 110, 111].



Фотодеструкция ПЛА под воздействием УФ-излучения была исследована в серии пионерских работ Ikada E. и Ashida M. [112, 113]. Авторы выдвинули гипотезу о том, что фотодеградация ПЛА осуществляется по механизму Норриша II. Эти исследования привели к выводу, что УФ-воздействие высокоэффективно при переработке полимерных отходов и создании пластмасс с контролируемым сроком службы. Дальнейшее изучение фотолиза ПЛА нашло отражение в ряде публикаций [114, 1115, 116, 117]. В частности, Tsuji H. и др. исследовали влияние морфологии ПЛА на скорость фотодеградации [118]. Было установлено, что фотолиз в аморфных областях ПЛА протекает быстрее, чем в кристаллических, а разрыв сложноэфирных связей в макромолекулах происходит по механизму Норриша II. В серии ряда публикаций авторы предложили основной механизм фотодеградации полиэфиров и особенно ПЛА, определив типы разрыва полимерной цепи по механизмам Норриша I и Норриша II [113, 119]. Общая схема процесса фотодеградации ПЛА по механизмам Норриша I и Норриша II представлена на рис. 1.5.



**Рис. 1.5.** Схема фотодеструкции ПЛА по механизмам Норриша I и Норриша II

Для реакции по типу Норриша I механизм фотодеградации ПЛА реализуется через гомолитический разрыв связи C-OR, принадлежащей карбоксильной группе, что приводит к образованию альдегидных и дикетонных производных, а деградация по типу Норриша II (рис. 1.5) происходит через образование шестичленного промежуточного цикла. При этом попытки описания распада ПЛА в рамках только одного типа механизма Норриша II не позволяют количественно

интерпретировать кинетические данные фотодеградациии полиэфиров. Безусловно, процесс фотолиза ПЛА под действием ультрафиолетового излучения осуществляется более сложно, так как включает в себя межмолекулярные взаимодействия макрорадикалов ПЛА. Эти взаимодействия способствуют реакциям рекомбинации, что, в свою очередь, ведет к образованию разветвленных полиэфирных структур.

### 1.3. Полигидроксиалканоаты: поли(3-гидроксибутират)

В дополнение к полилактиду, ещё одним многообещающим классом разлагающихся биопластиков являются полиэфиры алкановых кислот, известные как полигидроксиалканоаты (ПГА). Эти материалы также имеют природное происхождение и способны к активному разложению под воздействием микроорганизмов.

Полигидроксиалканоаты представляют собой линейные структуры полиэфиров, которые образуются именно благодаря действию микробов, включая многочисленные грамположительные и грамотрицательные бактерии [120].

Свойства ПГА близки к свойствам синтетических полимеров, однако, в отличие от них, они полностью биоразлагаемы и биосовместимы, что обуславливает перспективность их широкого использования [121]. ПГА находят свое применение в тканевой инженерии, производстве носителей для доставки лекарств, медицинских биоимплантатов, а также упаковочных материалов [122].

В настоящее время идентифицировано более 150 ПГА [123]. ПГА производятся в ряде промышленно развитых стран, включая США и Китай, которые синтезируют около 50000 и 10000 тонн полимера в год соответственно. Множество компаний, включая Monsanto Company, Metabolix Inc., Tephа, Procter & Gamble, Berlin Packaging Corp., Bioscience Ltd., BioVentures Alberta Inc. и Merck, активно занимаются разработкой технологий производства ПГА, представляя полимеры под такими брендами, как Biopol, Biopol<sup>TM</sup>, TephаFLEX<sup>TM</sup>, DegraPol<sup>btc®</sup> и Nodax<sup>TM</sup>.

Первой компанией, сделавшей шаг к массовому производству ПГА, стала ICI в Великобритании. В 1992 году фирмы Zeneca Seeds и Zeneca Bio Product начали выпуск поли(3-гидроксibuтирата) и его сополимеров с 3-гидроксивалератом. На сегодняшний день большинство компаний, выпускающих ПГБ, сосредоточено в Китае, при этом мировое производство ПГА в 2023 г. составило около 4 млн тонн [124].

Поли(3-гидроксibuтират) (ПГБ) представляет собой один из наиболее исследованных и детально описанных биополимеров из группы ПГА. Этот материал является природным, биоразлагаемым алифатическим полиэфиром, который формируется из мономеров с четырьмя атомами углерода [125]. Химическая формула  $(C_4H_6O_2)_n$ , соответствует содержанию 55,81 % углерода, 7,03 % водорода и 37,16 % кислорода [126]. ПГБ растворим в ряде органических растворителей и нерастворим в воде [127]. Интерес к использованию ПГБ возник в 1960-х годах, когда были описаны его свойства как термопластичного полимера [128].

Кристаллическая структура ПГБ обычно имеет форму ламелей, толщина которых варьируется от 4 до 10 нм в зависимости от молекулярной массы, используемого растворителя и температуры кристаллизации [129, 130]. Такие материалы как пленки обычно представляют собой мультислабеллярные системы, образующие ориентированные ламеллярные кристаллы. В 3D-структурах, например каркасах цепи, ПГБ обычно образует сферолиты, в которых пластинчатые кристаллы ПГБ растут в радиальном направлении [131]. Из-за склонности пластинчатых кристаллов ПГБ к скручиванию образуются структуры, периодичность и регулярность которых зависят от молекулярной массы полимера [132].

### **1.3.1. Синтез поли(3-гидроксibuтирата)**

Впервые синтез ПГБ был проведен в 1971 г. путем полимеризации рацемической смеси  $\beta$ -бутиролактона с использованием каталитической системы

триэтилалюминий-вода, в результате чего был получен стереорегулярный полимер, обладающий оптической активностью. В дальнейшем ПГБ синтезировали биотехнологическим путем из бактерий с низкой молекулярной массой ( $1 \times 10^4$  Дальтон) и кристалличностью 29 % [126, 128].

ПГБ образуется в клетках микроорганизмов [133] в качестве результата микробного вторичного метаболизма, когда микроорганизмы испытывают стрессовые условия или находятся в неблагоприятной среде, к примеру в избытке углерода при ограниченном количестве питательных веществ [134], что возможно как у грамположительных, так и у грамотрицательных бактерий.

Существует несколько методов получения и утилизации ПГБ и его производных из бактериальных клеток. Эта тема вызывает большой интерес, поскольку в зависимости от используемого микроорганизма и выбранного подхода к получению материала могут быть синтезированы различные формы ПГБ. Например, в [135, 136] подробно описано как при использовании бактериального процесса образуется изотактический ПГБ, практически не имеющий стереорегулярности, так как все участвующие компоненты находятся в R-конфигурации из-за стереоспецифичности полимеризующего фермента, ПГА-синтазы. В редких случаях удается обнаружить небольшой процент S-конфигурации, при этом синдиотактический ПГБ со стереорегулярностью может быть получен только путем химического синтеза.

Согласно исследованиям, проведенным в [135], можно выделить три основных способа синтеза ПГБ. Первый способ заключается в полимеризации  $\beta$ -бутиролактона с раскрытием кольца. Второй способ – в использовании природных или трансгенных растений. Биосинтез ПГБ в клетках трансгенных растений возможен благодаря общей доступности фермента ацетил-КоА, основного субстрата для биосинтеза ПГБ, как, например, в случае с *Linum usitatissimum* L., также называемым льном [137]. Учитывая растущий спрос на биоразлагаемые ресурсы в будущем, использование трансгенных растений представляет собой подход, имеющий большой потенциал.

### 1.3.2. Физико-химические свойства поли(3-гидроксибутирата)

Гомополимер 3-гидроксибутирата является наиболее значимым представителем семейства биоразлагаемых термопластичных полигидроксиалканоатов. Он характеризуется высокой температурой плавления, высокой степенью кристалличности и низкой проницаемостью для O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>. Средняя молекулярная масса ПГБ варьируется от 2 до 4 × 10<sup>3</sup> кДа.

ПГБ является хорошей заменой синтетическим полимерам, а его механические свойства сопоставимы со свойствами полипропилена и полиэтилена [138]. ПГБ устойчив в широком температурном диапазоне (30–120 °C) и может перерабатываться как классический термопласт [139].

ПГБ является нетоксичным, а его распад приводит к образованию 3-гидроксимасляной кислоты. Это свойство позволяет использовать его в материалах, контактирующих с тканями как животных, так и людей [140]. ПГБ обладает высоким потенциалом для применения в пищевой упаковке, обеспечивая высокую пароизоляцию и низкую кислородопроницаемость по сравнению с полиэтилентерефталатом, а также необходимую биоразлагаемость, благодаря которой изделия на основе ПГБ могут распадаться по истечении срока эксплуатации на безопасные для экосистемы компоненты [141].

Однако, являясь гомополимером, ПГБ вследствие присущих ему жесткости, хрупкости и низких значений удлинения из-за высокой кристалличности (60–80 %) имеет ряд ограничений. Кроме того, температура плавления ПГБ близка к температуре деструкции, что затрудняет его промышленную переработку [141, 142]. Добавление гидроксивалериатов обычно способствует уменьшению степени кристалличности, улучшению механических свойств, снижению температуры плавления и, таким образом, упрощает процесс производства материалов на его основе [143]. ПГБ полностью разлагается в различных природных средах, включая почву, промышленный компост и морскую воду [39, 144, 145].

### 1.3.3. Применение поли(3-гидроксибутирата)

Одной из многообещающих сфер использования ПГБ является разработка имплантируемых медицинских инструментов, включая биоразлагаемые пластины и винты, предназначенные для замены хрящевой и костной ткани, мембраны, которые разлагаются в процессе времени и направлены на лечение пародонтита, а также операционные швы, которые также подлежат биодegradации и используются в стоматологической, ортопедической, черепно-челюстной, лицевой, герниопластической и кожной хирургии. ПГБ обладает большим потенциалом в современной фармакологии при производстве новых систем для устойчивой доставки антипролиферативных и противовоспалительных препаратов в виде пленок [146]. Высвобождение лекарств происходит за счет протекающих одновременно процессов диффузии и деструкции. Скорость высвобождения лекарств зависит от их природы, толщины пленки ПГБ, содержащей лекарство, весового соотношения лекарства и полимера, а также молекулярной массы ПГБ.

Потенциальные возможности использования материалов на основе ПГБ не ограничиваются только биомедицинской промышленностью, но также имеют большую перспективу при создании новых упаковочных биоразлагаемых материалов. Для придания им бактерицидности в работах [147, 148] были добавлены различные природные антимикробные агенты, включая ванилин, софоролипид и эвгенол в упаковки.

ПГБ также используется для инкапсуляции пищевых добавок и в качестве носителей при доставке питательных веществ. Пленки ПГБ, содержащие различные антимикробные агенты, продемонстрировали высокую активность в подавлении роста микроорганизмов и контролируемое высвобождение дезинфицирующих веществ [147]. Кроме того, различные природные антимикробные агенты, включая ванилин, софоролипид или эвгенол, были включены в биоматериалы на основе ПГБ в различных дозах для создания активных упаковочных материалов [147, 148].

### 1.3.4. Механизмы деструкции поли(3-гидроксибутирата)

На скорость биоразложения ПГБ оказывает влияние несколько внешних параметров. К ним относятся уровень влажности, время воздействия, кислотно-щелочной баланс, доступность питательных веществ, и свойства самих биополимеров и продуктов, изготовленных из них (кристаллическая структура, состав, добавки, а также площадь и толщина поверхности пленок). Необходимо отметить, что процесс биодegradации начинается на поверхности полимера путем ферментативного гидролиза [149].

#### Деструкция ПГБ под действием микроорганизмов

В 1963 г. были обнаружены первые микроорганизмы, разлагающие ПГБ и принадлежащие к родам *Bacillus*, *Pseudomonas* и *Streptomyces* [150]. Позднее из различных экосистем было выделено множество других аэробных и анаэробных микроорганизмов, под действием которых происходит биоразрушение ПГБ [151, 152]. Количество микроорганизмов, способствующих разложению ПГБ в почве, составляет 5–86 % от общей популяции микроорганизмов [153]. При этом многие микроорганизмы, обитающие в почвах, морских водах и озерах, содержат внеклеточную ПГБ-деполимеразу, способную разлагать полимер после удаления из клетки.

Коммерческое производство ПГБ основано на использовании таких микроорганизмов как *Cupriavidus necator*, *Alcaligenes*, *Azotobacter*, *Bacillus*, *Nocardia*, *Pseudomonas*, *Rhizobium* [154, 155]. В оптимальных условиях и использовании фруктозы в качестве углеродного источника, некоторые микроорганизмы, такие как *Ralstonia eutropha* (которая также именуется *Cupriavidus necator*), могут синтезировать ПГБ, достигая до 80 % от сухой массы клеток [156]. Процесс биоразложения ПГБ под действием микроорганизмов может быть как аэробным, так и анаэробным. Аэробное биоразложение представляет собой ускоренную деградацию органических веществ под действием смешанной

группы микроорганизмов во влажной теплой аэробной среде с образованием  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . При анаэробном биоразложении в отсутствие кислорода происходит расщепление органического материала с образованием  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Этот процесс, называемый минерализацией, завершается тогда, когда весь углерод, входящий в состав биоразлагаемых материалах, преобразуется в  $\text{CO}_2$  [157].

### **Деструкция ПГБ под действием ферментов**

Ферментативная деградация ПГБ представляет собой гетерогенный процесс, состоящий из двух стадий - адсорбции и гидролиза. На первой стадии фермент связывается с полимерным субстратом, а затем на второй стадии происходит гидролиз полиэфирных цепей. Наиболее сложным и лимитирующим этапом является адгезия бактерий на поверхности пластика с последующей колонизацией открытой поверхности. Начальными продуктами разложения являются низкомолекулярные олигомеры, димеры и мономеры, которые затем под действием внутриклеточных и внеклеточных деполимераз превращаются в  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  [158].

Внутриклеточная деградация представляет собой гидролиз внутреннего источника углерода самими бактериями-накопителями, а внеклеточная деградация происходит за счет использования внешнего источника углерода, причем, не обязательно бактериями-накопителями. Существует два типа полимеров ПГБ: нативные и денатурированные гранулы ПГБ. Нативные гранулы ПГБ, содержащие липиды и белки, быстро гидролизуются внутриклеточной деполимеразой ПГБ. С другой стороны, денатурированные гранулы, являющиеся частично кристаллическими, практически не гидролизуются внутриклеточными деполимеразам, но могут разлагаться под действием внеклеточных деполимераз ПГБ на водорастворимые продукты [159].

Биоразложение ПГБ происходит под действием таких бактерий как *Klebsiella*, *Actinomycetes*, *Nocardia*, *Thermoactinomycetes*, *Micromonospora*, *Mycobacterium*, *Rhodococcus*, *Flavobacterium*, *Comamonas*, *Escherichia*, *Azotobacter*,



и *Alcaligenes*, а также грибов, активно участвующих в процессе биodeградации: *Sporotrichum*, *Talaromyces*, *Phanerochaete*, *Ganoderma*, *Thermoascus*, *Thielavia*, *Paecilomyces*, *Thermomyces*, *Geotrichum*, *Cladosporium*, *Phlebia*, *Trametes*, *Candida*, *Penicillium*, *Chaetomium*, и *Aerobasidium* [160, 161].

Кроме того, разложение ПГБ происходит также под воздействием различных грибов, чья активность может изменяться в зависимости от состава полимера, размеров образцов, их физического состояния, а также условий окружающей среды. В процессе биodeградации активно участвуют такие грибы как *Talaromyces*, *Sporotrichum*, *Ganoderma*, *Thermoascus*, *Phanerochaete*, *Thielavia*, *Thermomyces*, *Geotrichum*, *Candida*, *Paecilomyces*, *Phlebia*, *Trametes*, *Penicillium*, *Cladosporium*, *Aerobasidium* и *Chaetomium* [162].

#### 1.4. Хитозан

Хитозан находит активное применение в самых различных сферах включая медицину, фармацевтику, пищевую промышленность, косметику, сельское хозяйство, тканевую и бумажную промышленность, а также используется в качестве адсорбентов для очистки сточных вод [163, 164], благодаря своему широкому спектру свойств, включающему биосовместимость, биоразлагаемость и высокую реакционную способность.

Кроме того, эффективное использование ресурсов морских организмов, являющееся в настоящее время приоритетной экологической задачей, привело к активизации производства хитозана и поиску новых областей его потенциального применения [165].

За последние десятилетия проведено множество исследований, посвящённых созданию материалов на основе хитозана, направленных на решение экологических проблем и задач в биомедицинской инженерии, а также на разработку инновационных продуктов для различных сфер [166-168]. В период с 2010 по 2015 г.г. было опубликовано свыше 15 000 научных статей и около 20 книг, посвящённых хитозану. Возрастающий интерес к этому веществу объясняется его

биоразлагаемостью, низкой токсичностью и биосовместимостью, а также доступностью природных источников и возможностью химической и ферментативной модификации. Эти качества открывают новые перспективы его использования [169, 170]. Хитозан находит применение в различных отраслях, таких как пищевая промышленность, медицина и косметология. Кроме того, он активно изучается как полимерная матрица для создания эффективных адсорбентов благодаря своим аминогруппам, способным адсорбировать, в частности, ионы металлов [171].

На сегодняшний день промышленное производство хитина и хитозана осуществляется в таких странах, как Япония, США, Индия, Польша, Австралия и Норвегия. В меньших объёмах — в Канаде, Италии, Чили и Бразилии [172, 173]. Ежегодно в природе общее количество производимого хитина оценивается в диапазоне от  $1 \times 10^{10} - 1 \times 10^{12}$  тонн [174], что делает этот биополимер весьма доступным и недорогим ресурсом. Тем не менее, медленная скорость биоразложения хитина создаёт экологические проблемы при переработке отходов креветок и морепродуктов. Создание такого перспективного полимера как хитозан, помогает справиться с данной проблемой и способствует её решению [169].

Хитин является вторым по объёму природным полисахаридом на планете, уступая только целлюлозе [175]. Впервые это вещество было выделено в 1811 г. французом Анри Браконом, который обнаружил его в грибах и назвал «фунгин». Спустя несколько лет, в 1823 г., исследователь Одье [176] нашёл тот же самый материал в экзоскелетах насекомых, дав ему название «хитин». Позже хитин был обнаружен в панцирях крабов, что свидетельствует о его наличии у ракообразных. В 1859 г. Чарльз Руже доказал, что хитин можно химически модифицировать, превращая его в водорастворимую форму [169]. Хоппе-Зейлер в 1894 г. ввел термин «хитозан» для обозначения хитина, который подвергся химическим модификациям [177, 178]. Несмотря на то, что хитин был открыт на 30 лет раньше целлюлозы, основное внимание исследователей было направлено на целлюлозу, чему способствовали значительные инвестиции в текстильную индустрию.

Таким образом хитин и хитозан в этот период оставались предметом лишь фундаментальных исследований. Начиная с 70-х годов прошлого века интерес к полимерам природного происхождения резко возрос, и исследования, направленные на изучение потенциальных возможностей использования хитозана, стали привлекать значительное внимание [179]. В 1977 г. в Бостоне (США) была организована «1-я Международная конференция по хитину и хитозану», на которой научные и промышленные круги привлекли внимание мировой общественности к этим биополимерам [170].

Хитозан представляет собой линейный гетерополисахарид, состоящий из чередующихся единиц глюкозамина и N-ацетил-D-глюкозамина, соединенных  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) гликозидными связями, которые обладают катионными свойствами: при pH  $\leq 6,5$  хитозан имеет положительный заряд [169].

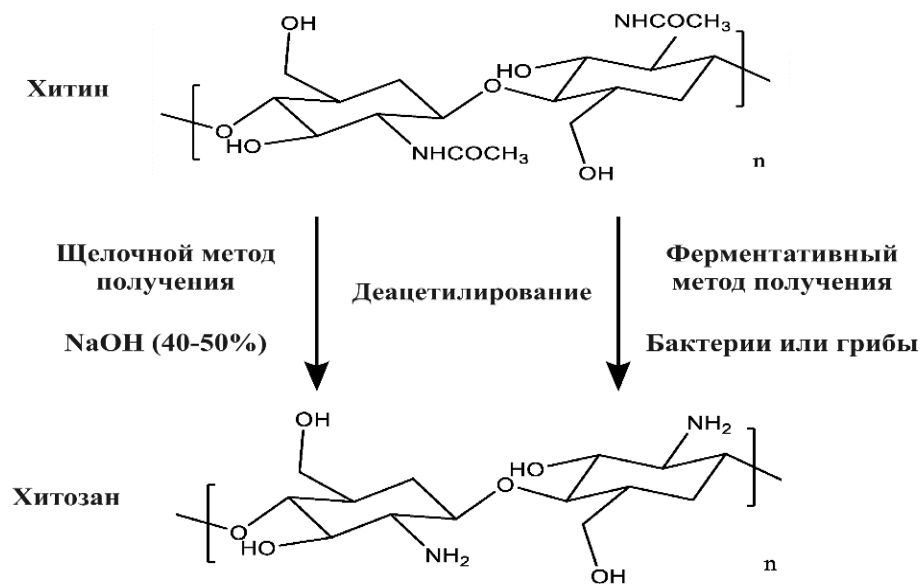
Отличием хитина от хитозана является присутствие у хитина ацетамидной группы у второго углеродного атома, что влияет на растворимость этих соединений: хитин нерастворим и инертен, в то время как хитозан, содержащий аминогруппу, растворим в слабых кислотах [179, 180].

#### **1.4.1. Методы получения хитозана**

Хитозан получают из хитина, который чаще всего извлекают из различных природных источников, таких как панцири крабов, креветок, омаров, зелёные водоросли и грибковые мицелии [180, 181, 182]. Помимо этого, хитин содержится в клеточных стенках грибов в экзоскелетах насекомых. В грибах его концентрация может варьироваться от 19 до 42 %, тогда как в экзоскелетах насекомых она может составлять 75 % [177, 183]. Однако не все морепродукты являются хорошим источником хитина. Например, в панцирях синего краба (*Callinectes*) содержание хитина составляет около 14 %, тогда как в раковинах устриц и моллюсков оно не превышает 4–6 % [177, 184]. Количество хитина зависит от множества факторов, таких как содержание белков, минералов и каротиноидов, стадия репродуктивного

цикла, вид и возраст животного, питание, а также условия обработки и очистки [173, 179].

Ферментативный или щелочной метод применяются для деацетилирования хитина с целью получения хитозана (рис. 1.6). Несмотря на то, что ферментативный подход используется исключительно в лабораториях, щелочной метод стал популярным на промышленных уровнях из-за своей быстроты, простоты и низких эксплуатационных затрат [177].



**Рис. 1.6.** Методы деацетилирования хитина для получения хитозана

### Ферментативный метод получения хитозана

Извлечение хитина из отходов морепродуктов является первым этапом производства хитозана и может быть выполнено с использованием биологических или химических методов. В биологическом процессе применяют бактерии, которые вырабатывают органические кислоты, а также ферменты для удаления минералов и белков из панцирей ракообразных. В ходе деминерализации молочная кислота, синтезируемая бактериями, вступает в реакцию с карбонатом кальция, присутствующим в биомассе ракообразных, что приводит к образованию лактата кальция. Эту соль затем можно осадить и удалить путём промывки. Параллельно с этим, протеазы, продуцируемые бактериями, разрушают белковые компоненты

[185]. Одной из таких бактерий является *Bacillus cereus* A21, которая показала высокую эффективность на стадиях деминерализации и депротеинизации панцирей креветок, обеспечив 91 и 80 % эффективности соответственно [186].

Аналогично, бактерия *Bacillus pumilus* A1 продемонстрировала эффективность в депротеинизации и деминерализации природных отходов панциря ракообразных, достигнув 94 и 80 % соответственно [187]. Эти данные подтверждают, что ферментативный метод извлечения хитина из отходов морепродуктов способен стать экологически безопасной альтернативой современным химическим способам его получения.

### **Щелочной метод получения хитозана**

Традиционные химические методы извлечения хитина из отходов панцирей ракообразных включают три этапа: деминерализацию, депротеинизацию и обесцвечивание. На начальном этапе оболочки ракообразных очищают от загрязнений, затем высушивают и измельчают до мелких размеров [188]. Чтобы извлечь минеральные составляющие, главным образом карбонат кальция, порошкообразное сырье обрабатывают с помощью разбавленной соляной кислоты, после чего осаждают хлорид кальция. Для депротеинизации скорлупы, лишенной минералов, применяется щелочная обработка. Процесс удаления белков происходит через солюбилизацию разбавленным водным гидроксидом натрия, что приводит к гидролизу N-ацетильных групп в полимерной структуре. Чтобы восстановить белок, pH снижается примерно до 4,0. Если требуется получить продукт прозрачного цвета, в процесс вводится дополнительный этап обесцвечивания. Удаление пигментов, включая каротиноиды, осуществляется с помощью ацетона или смесей различных органических растворителей [180].

Хитозан получают путем деацетилирования хитина в 40–50 % растворах гидроксида натрия. В процессе щелочной обработки происходит отщепление ацетильных групп и превращение N-ацетил-d-глюкозаминовых звеньев в d-глюкозаминовые звенья, содержащие свободные NH<sub>2</sub>-группы.

При различных условиях реакции, таких как температура, время и концентрация щелочного раствора, можно получить хитозан с разной степенью деацетилирования [189]. Чтобы достичь высокой чистоты хитозана, применяется дополнительный этап очистки. Продукт, подвергшийся деацетилированию, растворяется в кислоте, затем его подвергают центрифугированию или фильтрации. Осаждение хитозана происходит при добавлении щелочи, в результате чего получается хитозан со степенью деацетилирования 90–95 %, имеющий пастообразную текстуру. Таким образом может быть получен хитозан и более высокой чистоты (со степенью деацетилирования >99,9 %) [170, 180].

#### **1.4.2. Физико-химические свойства хитозана**

Основными характеристиками хитозана являются степень деацетилирования, молекулярная масса [190], и индекс полидисперсности. Физико-химические свойства хитина и хитозана в значительной степени зависят от ориентации и регулярности упаковки молекулярных цепей. Большое число гидроксильных и высокореакционных аминогрупп хитозана, благодаря наличию внутри- и межмолекулярных водородных связей, образуют линейные агрегаты и жесткие кристаллические домены. Однако кристалличность хитозана ниже, чем кристалличность хитина, что способствует повышению его реакционной способности и растворимости. Хитозан растворим в большинство водных растворов кислот, в то время как хитин растворяется лишь в очень немногих растворителях. Соли хитозана (формиат, лактат, цитрат, ацетат, аскорбат и др.) растворимы в воде [169].

Протонирование аминогрупп хитозана кислотами повышает его растворимость за счет увеличения полярности. Это существенно расширяет спектр возможных применений хитозана, включая его способность к адсорбции различных загрязнителей. Аминогруппы хитозана имеют активное взаимодействие с ионами металлов, благодаря наличию свободной электронной пары на атомах азота [191, 192]. Протонирование аминогрупп при pH ниже 6,5 может вызывать

электростатическое притяжение анионных соединений, таких как анионные красители [193] и галогены [194]. Помимо этого, присутствие свободных активных групп  $-\text{NH}_2$  и  $-\text{OH}$  способствует адсорбции различных загрязняющих веществ, таких как фенол [195, 196], антибиотики [197, 198], пестициды и другие соединения. Таким образом, адсорбционная способность хитозана зависит от его кристалличности, сродства к воде и степени деацетилирования [199].

Хитозан проявляет поликатионные свойства в кислой среде, что, наряду с его способностью формировать водородные связи, а также ван-дер-ваальсовские и электростатические взаимодействия, делает его эффективным адсорбентом. Кроме того, такие параметры, как кристалличность, степень деацетилирования, растворимость, молекулярная масса, размер частиц, площадь поверхности также оказывают влияние на его адсорбционные свойства [170].

### **1.4.3. Применение хитозана в качестве упаковочных материалов**

В начале 1990-х годов хитозан был одобрен Управлением по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов США для применения его в качестве пищевой добавки и создания упаковочных материалов.

Благодаря своей пленкообразующей активности хитозан является эффективной альтернативой для замены упаковки, производимой на основе небiorазлагаемых и невозобновляемых синтетических полимеров, а также за счет антимикробной активности способствует снижению использования вредных пестицидов, препятствующих заражению микроорганизмов в пищевых продуктах [200].

Для улучшения качества и безопасности продуктов питания, предотвращения развития патогенных микробов и увеличения срока хранения продуктов [201] при создании упаковок на основе хитозана, в пленки также вводят такие вещества как натуральные экстракты, пластификаторы, сшивающие агенты, различные наночастицы и др.

Основной целью таких подходов является улучшение механических, биологических и функциональных свойств пищевой упаковки на основе хитозана. В то же время промышленное применение таких пленок, в том числе для упаковки пищевых продуктов, сильно ограничено присущими хитозану недостатками, среди которых основными являются низкая механическая прочность, невысокая термостабильность и значительное влагопоглощение [202].

### **1.5. Адсорбция и удаление загрязняющих веществ**

В настоящее время хитозан [203, 204] активно используется в качестве адсорбента ионов металлов из водных сред [205].

Повышение качества водных ресурсов представляет собой одну из ключевых экологических задач, обусловленных климатическими изменениями и растущей потребностью в воде в сферах промышленности и сельского хозяйства [206]. Неправильная утилизация как органических, так и неорганических реагентов может привести к необратимым изменениям в водных экосистемах, что, в свою очередь, оказывает негативное влияние на здоровье человека [207, 208]. В сточных водах, а также даже в питьевой воде, были обнаружены такие загрязняющие вещества, как фенолы, красители, ионы металлов, а также микрозагрязнители, включая пестициды и наркотические вещества. Это говорит о том, что традиционные методы очистки, применяемые на очистных сооружениях, не обеспечивают их полного удаления [209]. Поэтому актуальность удаления таких загрязнителей, которые могут быть высоко токсичными даже в малых концентрациях, продолжает возрастать [210, 211].

Для снижения содержания загрязняющих веществ в воде разработано несколько методов, основанных на использовании гибридных систем [212], мембранной фильтрации [213] и биологической деструкции адсорбентов [214]. Тем не менее, эти методы являются недостаточно эффективными для сточных вод с низким содержанием взвешенных коллоидных частиц и высокой концентрации органических веществ. В этой связи перспективной альтернативой



вышеупомянутым методам очистки является адсорбция благодаря эффективности и простоте ее проведения [215].

Поскольку основной задачей такой технологии является удаление максимального количества загрязнителей, то получение и анализ изотерм адсорбции способствует детальному пониманию протекания сорбционных процессов и условий достижения равновесной адсорбции.

### 1.5.1. Модели и кинетика адсорбции

Изучение адсорбции часто проводится с помощью изотерм, которые позволяют точно оценить и сопоставить адсорбционные характеристики различных материалов. Кроме того, результаты таких исследований позволяют оптимизировать области их применения. Для анализа экспериментальных данных процессов адсорбции используются различные модели изотерм, включая изотермы Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина, Фрумкина, Редлиха-Петерсона (R-P), Халси, Хендерсона и Дубинина-Радушкевича. Однако наиболее часто используемыми моделями для изучения процессов адсорбции хитозаном и композиционными материалами на его основе являются изотерма Ленгмюра [216, 217] и, в меньшей степени, изотерма Фрейндлиха [218].

Адсорбция Ленгмюра описывается уравнением (1), а его линейная форма, используемая для корректировки данных, представлена уравнением (2). В этих уравнениях,  $q_e$  — это равновесная концентрация адсорбата,  $q_m$  — адсорбционная способность монослоя,  $C_e$  — концентрация адсорбата в растворе, а  $K$  — константа. Согласно модели Ленгмюра, все активные центры на поверхности адсорбента считаются энергетически эквивалентными, что обеспечивает формирование монослоя адсорбата без взаимодействий между соседними молекулами. Когда достигается точка насыщения, адсорбент не может удерживать больше адсорбата. Эта модель также применима для хитозаносодержащих материалов [219], где уравнение (3) используется для представления зависимости, а  $q_{m1}$  и  $q_{m2}$  обозначают максимальную способность адсорбции для двух разных типов участков.  $K_{L1}$  и  $K_{L2}$

являются константами для этих участков. В отличие от модели Ленгмюра, модель Фрейндлиха предполагает многослойную адсорбцию на гетерогенной поверхности и описывается уравнениями (4) и (5), где  $q_e$  — количество адсорбента, адсорбированного на поверхности,  $C_e$  — равновесная концентрация, а  $n$  и  $K_F$  — постоянная Фрейндлиха и константа Фрейндлиха, соответственно. Константа Фрейндлиха  $K_F$  служит мерой адсорбционной способности, а величина  $n$  связана со степенью адсорбции, причем при значениях  $n > 1$  адсорбция протекает более интенсивно.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2)$$

$$q_e = \frac{q_{m1} K_{L1} C_e}{1 + K_{L1} C_e} + \frac{q_{m2} K_{L2} C_e}{1 + K_{L2} C_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

Исследование кинетики адсорбционных процессов, которое позволяет оценить скорость адсорбции, играет ключевую роль в определении времени, необходимого для максимального удаления адсорбата. Уравнение Ленгмюра относится к одним из наиболее распространенных моделей для оценки скорости адсорбции из растворов и широко используется при исследовании адсорбционных свойств различных композиций, содержащих хитозан [220].

Уравнения (6) и (7) описывают модели псевдопервого и псевдовторого порядка соответственно. В этих уравнениях показатели  $q_t$  и  $q_e$  обозначают количество адсорбирующей молекулы на единицу массы адсорбента в текущий момент времени  $t$  и в состоянии равновесия. Константы скорости для первого и второго порядка обозначаются как  $k_1$  и  $k_2$ , где  $t$  — время. При исследовании композитных материалов с добавлением хитозана были применены различные кинетические модели, среди которых выделяются двойная экспоненциальная кинетическая модель [221] и обобщённая фрактальная кинетическая модель,

известная как модель Брауэрс-Сотолонго [222]. Как правило, скорость адсорбционного процесса определяется диффузией адсорбата из раствора к границе адсорбент-раствор, затем диффузией из поверхностного слоя к адсорбенту и, наконец, диффузией внутри самого адсорбента.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_t} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (7)$$

### 1.5.2. Использование хитозана в качестве адсорбента

Использование хитозана в качестве матрицы при создании адсорбирующих материалов связано с наличием у него гидроксильных (-ОН) и первичных аминных (-NH<sub>2</sub>) групп, которые являются активными адсорбционными центрами для извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод [171].

Тяжелые металлы признаны опасными загрязнителями из-за их токсичности. Загрязняющие вещества можно найти в отработанных водах предприятий, которые производят аккумуляторы, удобрения, а также занимаются добычей минералов и производством лакокраски [223]. Наиболее часто в сточных водах присутствуют ионы таких тяжелых металлов как медь, хром, железо, кадмий и свинец [224, 225], которые при их содержании с концентрациями выше 1,3 мг/л негативно влияют на организм человека и могут способствовать образованию раковых клеток, при этом кадмий поражает печень человека, а избыток железа приводит к сердечной недостаточности и сахарному диабету.

В литературе имеется ряд работ, посвященных изучению адсорбции металлов полимерными композициями на основе хитозана.

Так в [226, 227] исследовали адсорбцию ионов меди (II) композицией хитозан-активированный уголь. Согласно модели Ленгмюра, коэффициент детерминации был равен  $R^2=0,957$ , в отличие от  $R^2=0,888$  и  $R^2=0,942$  для моделей Фрейндлиха и Темкина, соответственно. Полученные данные адсорбции

соответствовали уравнениям Ленгмюра, что свидетельствует о монослойном покрытии и лимитирующей по скорости стадии хемосорбции.

Полученные результаты показали, что группы  $-NH_2$  и  $-OH$  активно хелатируют ионы металла. Адсорбционная способность композиции хитозан-активированный уголь по отношению к ионам меди увеличивалась с 72 до 117 мг/г при изменении начального рН от 4,0 до 5,5 и снижалась до 96 мг/г при начальном рН = 6,0, что может быть связано с выпадением осадка гидроксида меди при более высоких начальных значениях рН [228].

Анализ адсорбции ионов кадмия  $Cd^{2+}$  композицией хитозан-уголь [229] позволил установить, что рассчитанные коэффициенты ( $R^2$ ) для моделей Ленгмюра и Фрейндлиха имели более высокие значения ( $R^2=1,0$ ), чем  $R^2$ , равный ( $R^2=0,753$ ) для модели Дубинина-Радушкевич, что подтверждает наличие как моно-, так и многослойной адсорбции [230].

Использование модели Ленгмюра оказалось удачным и для описания адсорбции хрома магнитным композитом хитозан-углеродные нанотрубки [231]. Уравнение Ленгмюра показало хорошую сходимость  $R^2 > 0,990$  для адсорбции Cr (III) и Cr (VI) по сравнению с  $R^2=0,860-0,980$ , полученным при использовании модели Фрейндлиха. Показатели максимальной адсорбционной способности  $q_{max}$  для Cr(III) составили 66,25 и 73,30 мг/г, а для Cr(VI) — 449,30 и 477,30 мг/г при 25 °С и 40 °С соответственно.

## 1.6. Создание биоразлагаемых полимерных композиций

В настоящее время при создании эффективных абсорбентов основное внимание уделяется использованию в этих целях природных и возобновляемых материалов. В этой связи биоразлагаемые полимеры, благодаря своей широкой распространенности и нетоксичности, представляют особый интерес [232, 233].

Комбинирование полимеров, полученных из природных сырья, представляет собой бюджетный и эффективный метод для создания новых материалов с требуемыми характеристиками, что способствует расширению возможностей их

использования. Разработка композиционных материалов на основе природных полимеров различных классов, а также с использованием синтетических полимеров предназначено для устранения таких недостатков гомополимеров как низкие механические характеристики и недостаточная биоразлагаемость [234-237].

### **1.6.1. Композиции ПЛА с полимерами различных классов**

Смешение ПЛА с полимерами различных классов представляет собой один из способов модификации ПЛА с целью улучшения комплекса его свойств. Поскольку ПЛА является гидрофобным полимером, его смешение с гидрофильными полимерами (например, полисахаридами) способствует повышению его деструкции. С.З. Роговиной был проведен цикл исследований, посвященных получению композиций ПЛА с полисахаридами с использованием разработанного в Институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН метода смешения полимеров в условиях высокотемпературного совместного воздействия давления и сдвиговых деформаций, позволяющего получать композиции с более высокой однородностью распределения компонентов экологически чистым методом в твердой фазе [238, 239, 240].

Ян и др. [241] проводили прививку целлюлозы на поверхности ПЛА и изучали деструкцию композиции целлюлоза-ПЛА. Они показали, что скорость деструкция пленки целлюлоза-ПЛА значительно выше, чем у целлюлозы и ПЛА.

В [242] продемонстрировано ускорение биодеструкции композиций ПЛА с крахмалом и древесной мукой по сравнению с исходным ПЛА в течение 105 дней под действием окружающей среды. Установлено, что в результате деструкции крахмала в матрице ПЛА образуются сквозные отверстия, способствующие диффузии воды и приводящие к гидролизу ПЛА. Аналогичные результаты были получены и в работе С.З. Роговиной [243].

Исследование биодеструкции смеси ПЛА-крахмал в коммерческом компосте и почве в течение 14 и 28 дней также показало возрастание скорости деструкции ПЛА [244]. Полученные результаты свидетельствуют о корреляции между

содержанием крахмала в композиции и скоростью деструкции ПЛА, а также подтверждают предположение [245] о том, что способность к биоразложению полимера связана с его гидрофильностью.

Перспективность получения композиций на основе ПЛА и хитозана обусловлена их улучшенной биоразлагаемостью и хорошими механическими характеристиками, а также антимикробными свойствами особенно при использовании хитозана с малыми размерами частиц. В [246] было изучено влияние добавок ПЛА к хитозану на барьерные характеристики и водопроницаемость композиционных пленок и показано, что добавление ПЛА приводит к возрастанию этих параметров.

В [247] установлено, что в смесях ПЛА с хитозаном и ацетатом целлюлозы также наблюдается рост биоразложения по сравнению с исходным ПЛА. В [248] методом литья из раствора были получены композиционные пленки ПЛА-хитозан с различным количеством хитозана (0,5–2 мас. %), содержащие 10 мас. % пластификатора полиэтиленгликоля, и продемонстрировано существенное влияние хитозана на увеличение прочности при растяжении и антибактериальной активности получаемых композиций, однако изменения их термических характеристик при этом не наблюдалось.

В [249] описана биоразлагаемая композиция на основе хитозана и поли-D, L-лактида, полученная при соотношении компонентов (50:50) мас. %, имеющая прочность при растяжении ~70 МПа, деформацию - 10 % и модуль упругости - 40 ГПа. Результаты изучения в экспериментах *in vivo* и *in vitro* показали отсутствие цитотоксичности и отторжения исследуемых образцов, а также усиление клеточной адгезии, роста клеток и биоразлагаемости.

В [250] получены композиции ПЛА-хитозан, содержащие 1, 3 и 5 мас. % хитозана, без использования растворителей путем экструзии частиц хитозана, выделенных из экзоскелетов креветок. Установлено, что эти композиты обладают хорошими механическими свойствами, нетоксичны, а увеличение содержания хитозана способствует возрастанию адгезии, пролиферации и метаболической активности клеток на поверхности композитов.

Также в работах Роговиной [251] твердофазным смешением были разработаны композиции ПЛА с хитозаном и этилцеллюлозой с добавлением ПЭГ и показано, что присутствие хитозана в композициях приводит к росту биоразлагаемости, а также к увеличению значений удлинения при разрыве за счет использования пластификатора. Таким образом, получение смесей ПЛА с гидрофильными полимерами способствует увеличению его деструкции при экспонировании в почве, в то время как регулируя соотношение ПЛА и используемых полимеров различных классов можно получать композиции с требуемыми свойствами.

В [252] было изучено влияние пластификатора ПЭГ с молекулярной массой 1500 г/моль на механические свойства ПЛА и установлено, что увеличение содержания пластификатора приводит к возрастанию удлинения при разрыве. Согласно этим результатам, ПЭГ считается лучшим пластификатором, который можно использовать для увеличения удлинения при разрыве ПЛА.

В [253] исследовали деструкцию ПЛА в его композиции с поли(бутилен-сукцинатом) при экспонировании в почве в течение 90 дней. Установлено более быстрое протекание деструкции ПЛА в смеси по сравнению с исходным ПЛА. Такие же результаты были получены и для смесей ПЛА с другими гидрофобными полимерами, например, с поли(3-гидроксибутиратом) [254] и поли(винилацетатом) [255].

В [256] были изучены смеси полигидроксибутиратвалериата с ПЛА (ПГБВ-ПЛА) с различным массовым соотношением компонентов и обнаружено, что ПГБВ действует как нуклеирующий агент для ПЛА, улучшая его кристаллизацию. Показано, что прочность и удлинение при разрыве у смесей ПГБВ-ПЛА выше, чем у исходного ПГБВ.

В [257] смеси ПЛА с полигидроксиалконоатами (ПГА) различного состава были получены путем смешения ПЛА с ПГА, содержащими 30 % эпоксидных групп в боковых цепях. Обнаружено, что ударная прочность по Шарпи смесей увеличивается с ростом содержания ПГА, причем эти значения выше, чем у

исходного ПЛА. Смешивание ПГА и ПЛА способствовало также улучшению механических свойств и биоразлагаемости ПГА.

В [258] двухкомпонентные полимерные смеси ПЛА-ПГБ были получены экструзионным методом и установлено, что смеси с соотношением компонентов (50:10) мас. % продемонстрировали наилучшие механические свойства.

В работе [259] композиции ПЛА-ПГБ различного состава получали твердофазным смешением в условиях сдвиговых деформаций в присутствии ПЭГ в качестве пластификатора. При исследовании устойчивости к плесневым грибам показано, что ПГБ в отличие от ПЛА, является полностью биоразлагаемым полимером, а биоразлагаемость композиций растет с увеличением содержания ПГБ в смеси.

Также этими же исследователями в [260] композиционные волокна ПЛА-ПГБ различного состава были получены методом электроформования, и была продемонстрирована высокая абсорбционная способность материалов на их основе по отношению к нефти при умеренном поглощении воды.

### **1.6.2. Композиты на основе хитозана и поли(3-гидроксипропирата)**

Как упоминалось выше, характеристики ПГБ близки к характеристикам таких синтетических полимеров как полипропилен, полистирол, полиэтилен и полиэтилентерефталат [261]. В то же время применение ПГБ в качестве пищевой упаковки достаточно ограничено из-за его невысоких барьерных, термических и механических свойств [262]. Поэтому для этих целей ПГБ обычно используют в смесях с другими полимерами, в частности с хитозаном.

Композиции ПГБ-хитозан представляют интерес как антимикробные упаковочные материалы, которые, благодаря специфической антибактериальной активности хитозана по отношению к бактериям, грибам и дрожжам [263], замедляют рост микроорганизмов в пищевых продуктах. Предполагается, что такие смеси должны обладать хорошей биосовместимостью и высокой биоразлагаемостью, поэтому они могут использоваться для создания пищевых



упаковок, позиционирующих себя как перспективный материал для замены неразлагаемых пластиков [264]. Нельзя не отметить, что композиции ПГБ-хитозан нашли также широкое применение в медицине в качестве биополимерных каркасов [265].

Создание смесей на основе гидрофильных биополимеров (хитозана) и гидрофобных полиэфиров (ПГБ) связано с определенными трудностями, к числу которых относится выбор оптимального растворителя для хитозана и ПГБ. При этом композиции на основе ПГБ и хитозана могут быть получены с использованием различных методов смешения.

В [266] отмечается, что свойства смесей хитозана/хитина с ПГБ зависят от способов их получения, описанных ниже:

1. Получение из раствора. Для приготовления композиций в [267] хитозан и ПГБ растворяли в гексафтор-2-пропанол, полученную смесь выливали на тефлоновую чашку, из которой после испарения растворителя были получены композиционные пленки.

2. Метод осаждения смесей [268]. ПГБ или его сополимеры были растворены в диметилсульфоксиде и затем смешаны с раствором хитозана в уксусной кислоте. После чего полученную смесь осаждали в избытке ацетона. Выпавший осадок отфильтровывали и высушивали. Этот метод может быть использован как эффективный способ улучшения пластичности хитозана [269]. Было также показано, что между компонентами смеси образуются водородные связи, а добавление хитозана приводит к снижению степени кристалличности ПГБ. Аналогичные результаты были получены в [270] при исследовании пленок ПГБ-хитин. Кристалличность ПГБ уменьшалась и составляла 22 % в смеси ПГБ-хитозан (50:50 мас. %), тогда как кристалличность исходного полимера равнялась 77 %. Показано образование межмолекулярных водородных связей между СО-группами ПГБ и ОН и NH<sub>2</sub> группами хитина.

3. Метод литья из эмульсии. Раствор хитозана в уксусной кислоте комбинировали с раствором ПГБ в хлороформе, после чего смесь подвергали

нейтрализации с использованием 0,5 М раствора гидроксида натрия, тщательно промывали водой и оставляли на сушку.

При этом раствор хитозана должен был обладать достаточной вязкостью, а количество ПГБ не превышать 30 %, чтобы капли ПГБ, диспергированные в хитозановой матрице, сохраняли свою стабильность [271]. Для изучения цитосовместимости использовали фибробласты, которые прикреплялись к пленкам и имели нормальную морфологию распространения. Более того, эксперименты по адгезии и пролиферации клеток показали, что пленки ПГБ-хитозан обладают лучшей цитосовместимостью по сравнению с пленками чистого хитозана, что, вероятно, связано с лучшей биосовместимостью ПГБ и большей шероховатостью поверхности пленок, полученных из смеси [266].

Композиций на основе ПГБ и хитозана, содержащие в качестве лекарственного средства рифампицин, были использованы для изучения направленного транспорта лекарств в [272], а в [273] были получены композиции хитозана с ПГБ, применяемые в качестве разделительных мембран. В таких композициях ПГБ выполняет армирующую функцию, улучшая механические характеристики мембран и регулируя их гидрофильно-гидрофобный баланс, определяющий степень и механизм набухания и диффузии. Авторы делают вывод, что образование гетерофазной несмешивающейся структуры не является недостатком при разработке биоразлагаемых материалов, благодаря улучшенной биодоступности и потенциальной возможности контролировать скорость деструкции этой полимерной системы.

Таким образом, анализ многочисленных публикаций, посвященных получению и исследованию композиций на основе алифатических полиэфиров полилактида и поли(3-гидроксибутирата) с полисахаридом хитозаном, позволяет сделать вывод о перспективности проведения дальнейших исследований в этой области.

Необходимо отметить, что создание биоразлагаемых полимерных композиций на основе полиэфиров ПГБ, ПЛА и хитозана для их использования в качестве инновационных абсорбентов является в настоящее время инновационным

направлением работ, проводимых в этой области. В этой связи данная диссертационная работа посвящена получению и изучению свойств двойных и тройных композиций на основе полилактида, поли(3-гидроксibuтирата) и хитозана, обладающих контролируемой биodeградацией, 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, негативно влияющих на человеческий организм.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Объекты исследования

Полилактид (ПЛА) марки 4034D фирмы «Nature Works», США ( $T_{пл} = 145–160$  °С,  $\rho = 1,24$  г/см<sup>3</sup>, прозрачность 2,1 %, степень кристалличности 37 %). Поли(3-гидроксibuтират) (ПГБ) фирмы Biomer® (Германия). Молекулярная масса 300 кДа,  $T_{пл} = 175$  °С, степень кристалличности 75 %. Хитозан (пищевой) фирмы ЗАО «Биопрогресс» ТУ 9289-067-00472124-03. Полиэтиленгликоль (ПЭГ) фирмы Aldrich Chemistry, ММ = 400, 600, 1000. Хлороформ (СНCl<sub>3</sub>) «ХЧ» фирмы «ХИММЕД» ТУ 2631-001-29483781-2004;  $T_{кип} = 61,15$  °С,  $\rho = 1,489$  г/м<sup>3</sup>. Хлорид железа (FeCl<sub>3</sub>) фирмы Fluka Chemie AG, CH-9470 Buchs, М = 162,21 г/моль,  $T_{пл} = 307,5$  °С. Сульфат хрома (Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>×6H<sub>2</sub>O), ГОСТ 4472-78, молекулярная масса безводного Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> = 392,18 г/моль; М (Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>×6H<sub>2</sub>O) = 500 г/моль,  $T_{пл} = 90$  °С.

### 2.2. Получение композиций

#### 2.2.1. Получение смесей ПЛА-ПГБ-ПЭГ методом смешения в условиях сдвиговых деформаций

Смешение тройных полимерных композиций различного состава проводили в твердой фазе в условиях высокотемпературного совместного воздействия давления и сдвиговых деформаций в смесителе «Brabender» (Германия) при 175–180 °С в течение 10 мин.

#### 2.2.2. Прессование смесей ПЛА-ПГБ-ПЭГ

Для дальнейших испытаний образцы были получены прессованием на прессе "Carver" (США) смесей при температуре 180 °С, давлении 10 МПа в течение 10 мин с дальнейшим охлаждением под давлением со скоростью ~ 15 К/мин. Толщина

полученных пленок составляла 0,2 мм, из которых вырезали лопатки с объемом рабочей части  $35 \times 5$  мм.

### **2.2.3. Получение композиционных пленок ПЛА-ПГБ-хитозан из раствора**

Двойные пленочные композиции готовили путем растворения полиэфиров ПЛА и ПГБ в хлороформе. В полученный раствор при перемешивании вводили хитозан в виде порошка. Пленки получали путем испарения растворителя. Сформированные пленки высушивали при комнатной температуре. Толщина пленок составляла 0,2–0,3 мм.

Тройные пленочные композиции ПЛА-ПГБ-хитозан получали аналогичным способом путем добавления хитозана к раствору ПЛА и ПГБ в хлороформе. Для проведения испытаний пленки помещали в водные растворы солей металлов железа и хрома различной концентрации и выдерживали в растворе в течение определенного времени.

## **2.3. Методы исследования**

### **2.3.1. Механические испытания**

Механические характеристики образцов определяли на разрывной машине Instron-3365 (High Wycombe, Великобритания) при одноосном растяжении, при скорости движения верхней траверсы 50 мм/мин при комнатной температуре. По полученным диаграммам рассчитывали модуль упругости  $E$ , предел прочности  $\sigma$  и удлинение при разрыве  $\epsilon$ . Результаты усредняли по пяти образцам.

### **2.3.2. Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ**

Исследование теплофизических параметров, а также термической стабильности ПЛА, ПГБ и их композиций проводилось методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) на дифференциальном сканирующем калориметре «Netzch», модель DSC-204 F1 (Германия) со скоростью нагревания 10 град/мин в спектре температур 30 - 200 °С. Навески образцов составляли приблизительно 10 мг. Поэтапно проводился нагрев, охлаждение, а затем вторичное нагревание образцов с одинаковой скоростью.

### **2.3.3. Исследование абсорбции ионов металлов двойными и тройными композициями методом рентгено-флуоресцентного анализа**

Для изучения абсорбции ионов металлов, полученные пленки помещали в водные растворы солей металлов железа ( $\text{FeCl}_3$ ) и хрома ( $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ) различной концентрации и выдерживали в растворах в течение нескольких часов, после чего их высушивали при температуре 50–60 °С.

Процентное содержание сорбированных ионов металлов железа и хрома в композициях определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре ARL PERFORM'X, модель ARL PFX-101 (США).

Спектрометр включает в себя источник рентгеновского излучения, устройство для установки исследуемых образцов, диспергирующую систему, приемник вторичного излучения и электронные блоки. В этом приборе в качестве источника рентгеновского излучения используется рентгеновская трубка с Rh-анодом, напряжение 50 кВ, ток 30 мА.

Когда образец облучается, возникает вторичное (характеристическое) излучение, которое направляется на кристалл-анализатор LiF. После прохождения через кристалл происходит дифракция, в результате которой излучение разделяется на составляющие его спектра согласно уравнению Брэгга-Вульфа. Спектрометр проводит точечный анализ образцов пучком диаметром 3 мм с шагом

0,1 мм и строит карту распределения элементов по поверхности образца. По положению и интенсивности линий в спектре проводится определение массовой концентрации элементов.

Навески образцов составляли примерно 200 мг. Подготовка образцов включала в себя три последовательных цикла: размельчение образцов в фарфоровой ступе при помощи пестика, добавление поливинилового спирта и прессование таблетки диаметром 3мм. Регистрацию спектров и все дальнейшие манипуляции с ними проводили с помощью метода SIALMO.UQ.

#### **2.3.4. Гидролиз двойных и тройных композиций**

Для измерения кислотной гидролитической деструкции пленки ПЛА-ПГБ-хитозан помещали в 0,005 М, 0,1 М и 0,2 М растворы соляной кислоты при температурах 25, 40 и 70 °С. Затем пленки через определенные промежутки времени вынимали из раствора и помещали в сушильный шкаф на 2 часа при температуре 90 °С, после чего производили взвешивание на весах (ошибка измерения  $d=0,1$  мг). Определение массовой доли потери массы образцов в растворе производили по формуле:

$$\omega = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100$$

#### **2.3.5. Исследование биоразлагаемости изучаемых образцов в условиях, имитирующих окружающую среду**

Изучение биоразлагаемости полимерных композиций проводили в условиях, имитирующих условия окружающей среды согласно ASTM D5988-12. Образцы экспонировали в почве с нейтральным значением pH (7.0–7.5) в течение нескольких недель. Величину биоразложения определяли по потере массы образцов, проводя измерения через определенные промежутки времени.

### 2.3.6. Лабораторные испытания исследуемых образцов на стойкость к воздействию грибов

Изучение стойкости исследуемых образцов к воздействию плесневых грибов проводили согласовано требованиям ГОСТ 9.048–89 в оптимальных для роста грибов условиях.

Принцип метода состоит в выдерживании образцов (пластины 40 × 60 мм), в водной суспензии спор плесневых грибов при температуре  $29 \pm 2$  °С с относительной влажностью воздуха более 90 %. Для выполнения испытаний были использованы тест-организмы из фонда Всероссийской коллекции микроорганизмов (ВКМ) ИБФМ РАН.

Концентрация спор каждого штамма в используемой для испытаний смешанной суспензии равнялась 1-2 млн/см<sup>3</sup>. Длительность исследований составляла 84 суток с промежуточным осмотром образцов через 10, 15, 21, 28 и 50 дней. Анализ грибостойкости образцов определяли по шестибалльной шкале (таблица 2.1). Кроме того, в процессе испытаний рассматривали изменение формы, окраски и текстуры образцов.

**Табл. 2.1.** Шкала интенсивности развития грибов при оценке грибостойкости (ГОСТ 9.048–89)

Балл	Характеристика балла
0	Под микроскопом прорастания спор и конидий не найдено
1	Под микроскопом заметны проросшие споры и несущественно развитый мицелий
2	Под микроскопом заметен развитый мицелий, вполне вероятное спороношение
3	Невооруженным глазом мицелий и (или) спороношение чуть заметны, однако детально видимы под микроскопом
4	Невооруженным глазом детально видать развитие грибов, перекрывающей менее 25% испытываемой поверхности
5	Невооруженным глазом детально видать развитие грибов, покрывающих более 25% поверхности



### **2.3.7. Исследование влияния УФ-излучения на ПЛА и ПГБ методом ИК-Фурье-спектроскопии**

Облучение полиэфиров ПЛА и ПГБ ультрафиолетовым (УФ) излучением проводили при длине волны 253,7 нм и мощности лампы 11 Вт (4 лампы Philips TUV) в течение 2, 5, 24 и 144 ч.

Инфракрасные спектры полиэфиров ПЛА и ПГБ до и после воздействия н УФ-излучения были получены с помощью ИК-Фурье-спектрометра Bruker Tensor 27 с приставкой ATR PIKE Miracles™ (PIKE Technologies, Мэдисон, США). Висконсин, США), оснащенный кристаллом германия (Ge). ИК-спектры записывали в диапазоне 4000–700 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup> и усреднением по 32 последовательным сканированиям. Полученные ИК-спектры интерпретировали с использованием характерных значений частот ПЛА и ПГБ, описанных, в частности, в [281].

### **2.3.8. Сканирующая электронная микроскопия**

Морфологию поверхности двойных и тройных композиционных пленок до и после абсорбции ионов железа и хрома исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа “Philips SEM-500” (Нидерланды) во вторичных электронах при ускоряющем напряжении 15 кэВ. Подготовка образцов заключалась в термонапылении в вакууме углерода на поверхность пленок с использованием вакуумного универсального поста “ВУП-5” (Россия). Для получения сплошного токопроводящего углеродного покрытия образцы в процессе термораспыления вращали в одной плоскости. Информацию об элементном составе исследуемых образцов получали методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с использованием рентгеновского спектрометра с дисперсией по энергии “Eumex” (Германия) при ускоряющем напряжении 15 кэВ.

## ГЛАВА 3. Твердофазный способ получения композиций ПЛА-ПГБ-ПЭГ

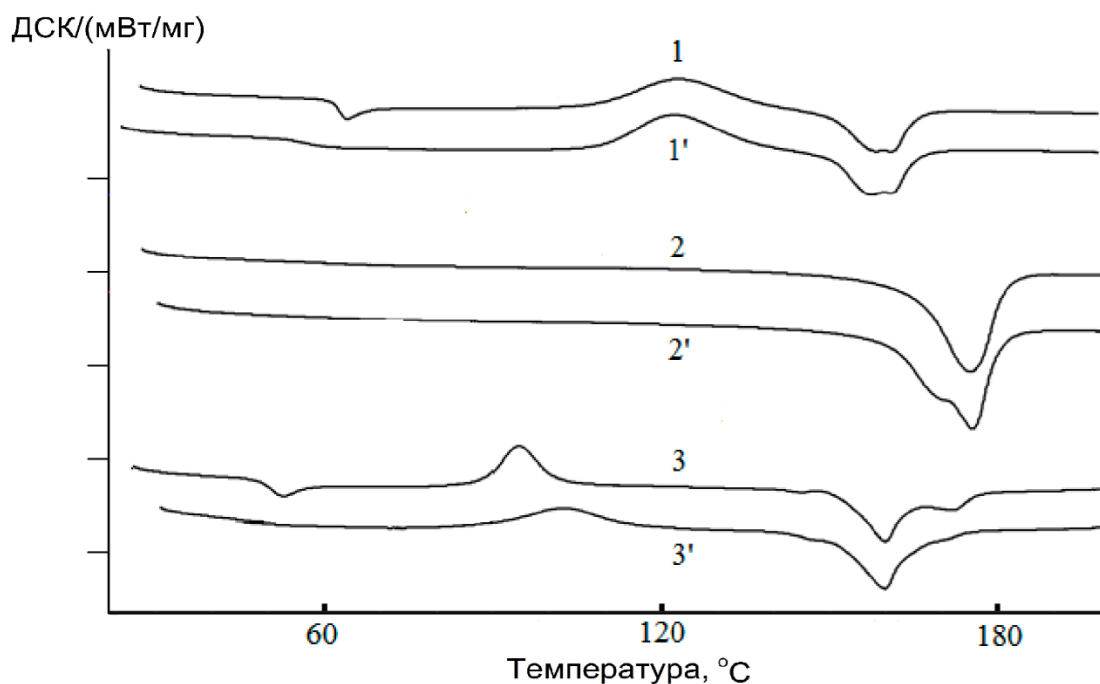
### 3.1. Метод получения композиций

Смешение полимеров под действием высокоинтенсивных сдвиговых деформациях в отсутствие растворителей позволяет получать композиции ПЛА–ПГБ экологически безопасным способом, при этом их свойства определяются составом смеси. Исследования этой работы также представлены в [274, 275].

Процесс смешения проводили в интервале температур 175–180 °С: количество поли(3-гидроксibuтирата) в композициях варьировалось от 10 до 30 мас. %. Композиции на основе близких по химическому строению полиэфиров являются перспективными для создания новых материалов с улучшенными транспортными и механическими характеристиками.

Следует отметить, что двойные композиции на основе ПЛА и ПГБ без структурно-модифицирующих добавок являются жесткими и хрупкими. Поэтому для повышения пластичности системы и улучшения совместимости полимеров, их смешение осуществлялось в присутствии пластификатора полиэтиленгликоля (ПЭГ) различной молекулярной массы  $M = (0.4; 0.6; 1.0) \times 10^3$ . Процесс смешения проводился поэтапно: вначале в расплав полилактида в смесителе Брабендера вводили полиэтиленгликоль (ПЭГ) для достижения наиболее однородного распределения компонентов, а затем медленно небольшими порциями добавляли в композицию ПГБ. Количество пластификатора в композициях составляло 5, 7 и 10 мас. %.

### 3.2. Теплофизические свойства ПЛА, ПГБ и их композиций



**Рис. 3.1.** ДСК-кривые ПЛА (1, 1'), ПГБ (2, 2') и смеси ПЛА:ПГБ (3, 3') при соотношении компонентов (80:20) мас. %, содержащей 5 мас. % ПЭГ<sub>400</sub> при первичном (1–3) и вторичном (1'–3') нагревании

На рис. 3.1 представлены ДСК-кривые прессованных ПЛА, ПГБ и их смеси с ПЭГ (ПЛА–ПГБ [(80:20) мас. % + 5 мас. % ПЭГ<sub>400</sub>]) при первичном и вторичном нагревании. Как видно из рисунка, на кривой ДСК при первичном нагревании наблюдаются четыре пика, соответствующие: стеклованию ( $T_{ст} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ ), холодной кристаллизации ( $T_{х.к.} = 124 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и дублетам плавления ( $T_{пл1} = 159,4 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{пл2} = 161,8 \text{ }^\circ\text{C}$ ). При вторичном нагревании вследствие изменения кристаллической структуры ПЛА температуры переходов снижаются на несколько градусов (табл. 3.1).

На кривой ДСК у высококристаллического ПГБ присутствует единственный пик плавления, равный  $\sim 175$  и  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  при первичном и вторичном нагревании соответственно, при этом пик, соответствующий стеклованию, отсутствует, поскольку он находится ниже температуры измерений. Кристалличность ПГБ при первичном и вторичном нагревании составляла 49 и 52 % соответственно. Наблюдаемое незначительное снижение  $T_{пл}$  для исходного ПГБ после первичного

нагревания также связано с перестройкой кристаллической структуры. В смесях из-за резкого снижения концентрации ПГБ в 4 раза оценить его кристалличность было практически невозможно, поэтому соответствующие значения в табл. 3.1 не приводятся.

На кривых ДСК смеси ПЛА-ПГБ, содержащей 5 мас. % ПЭГ<sub>400</sub>, при первичном нагревании наблюдалось пять пиков, соответствующих  $T_{ст}$  (ПЛА) = 52 °С,  $T_{х.к}$  (ПЛА) = 94 °С,  $T_{пл1}$  (ПЛА) = 144.4 °С,  $T_{пл2}$  (ПЛА) = 159.3 °С и  $T_{пл}$  (ПГБ) = 171 °С. При вторичном нагревании тройных смесей величины пиков плавления и холодной кристаллизации незначительно возрастают ( $T_{х.к}$  (ПЛА) = 102 °С,  $T_{пл1}$  (ПЛА) = 146.4 °С и  $T_{пл2}$  (ПЛА) = 159.3 °С). В то же время пик стеклования ПЛА отсутствовал из-за увеличения кристалличности смеси.

В табл. 3.1 представлены рассчитанные теплофизические характеристики ПЛА, ПГБ и их смесей с ПЭГ различной молекулярной массы.

**Табл. 3.1.** Теплофизические характеристики исходного ПЛА, ПГБ и их композиций различного состава при первичном (числитель) и вторичном (знаменатель) нагревании

Состав композиции, мас. %	$T_{ст}$ , °С	$T_{пл}$ , °С	$\Delta H_{пл}$ , Дж/г	$T_{х.к}$ , °С	$\chi_{кр}$ , %
Полилактид					
ПЛА (100%) прессованный	65.0 / 63.0	дуплет 159.4; 162.0 / дуплет 158.4; 161.7	25.6 / 27.7	124.0 / 123.3	27.3 / 29.6
(80:20) +5 % ПЭГ <sub>400</sub>	52.0 / -	дуплет 144.4; 159.3 / дуплет 146.4; 159.3	31.3 / 36.6	94.0 / 102.0	42.0 / 49.0
(80:20) +10 % ПЭГ <sub>400</sub>	-/-	157.6 / 156.8	41.3 / 42.7	83.0 / дуплет 81.5; 127.0	55.0 / 57.0
(80:20) +5 % ПЭГ <sub>600</sub>	54.2 / -	дуплет 145.6; 159.3 / дуплет 148.0; 159.4	22.8 / 32.4	96.0 / 106.0	30.0 / 43.0
(90:10) +5 % ПЭГ <sub>1000</sub>	53.5 / -	159.0 / -	29.6 / -	107.0 / -	34.0 / -

Поли(3-гидроксибутират)					
ПГБ (100%)	-/-	175.0 / 170.0	71.0 / 75.5	-/-	49.0 / 52.0
(80:20) +5 % ПЭГ <sub>400</sub>	-/-	171.0 / 170.0	-/-	-/-	-/-
(80:20) +10 % ПЭГ <sub>400</sub>	-/-	167.3 / -	-/-	-/-	-/-
(80:20) +5 % ПЭГ <sub>600</sub>	-/-	187.3 / -	-/-	-/-	-/-
(90:10) +5 % ПЭГ <sub>1000</sub>	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-

Энтальпия плавления ПЛА при первичном нагревании составляет 25.6 Дж/г и вторичном нагревании - 27.7 Дж/г соответственно. Учитывая, что величина энтальпии плавления ПЛА при 100 % кристалличности равна 93.7 Дж/г [276], то по известному уравнению [277] были рассчитаны степени кристалличности  $\chi_{кр}$  ПЛА при первичном и вторичном нагревании:

$$\chi_{кр} = \frac{\Delta H_{экср}}{\Delta H_m^o} \quad (8)$$

Согласно литературным данным, энтальпия плавления ПГБ при 100 % кристалличности равна 146 Дж/г [278, 279], в то время как измеренная энтальпия его плавления при первичном и вторичном нагревании составляла 71.0 и 75.5 Дж/г соответственно. Рассчитанная таким образом в соответствии с вышеприведенным уравнением степень кристалличности ПГБ при первичном и вторичном нагревании равнялись 49 и 52 % соответственно. Повышение степени кристалличности при вторичном нагревании, как и в случае с ПЛА, по-видимому, связано с изменением условий кристаллизации.

Поскольку ПГБ и ПЛА являются частично кристаллическими полимерами, то их степень кристалличности в смесях зависит от условий смешения.

Степень кристалличности ПЛА в смесях рассчитывалась по формуле:

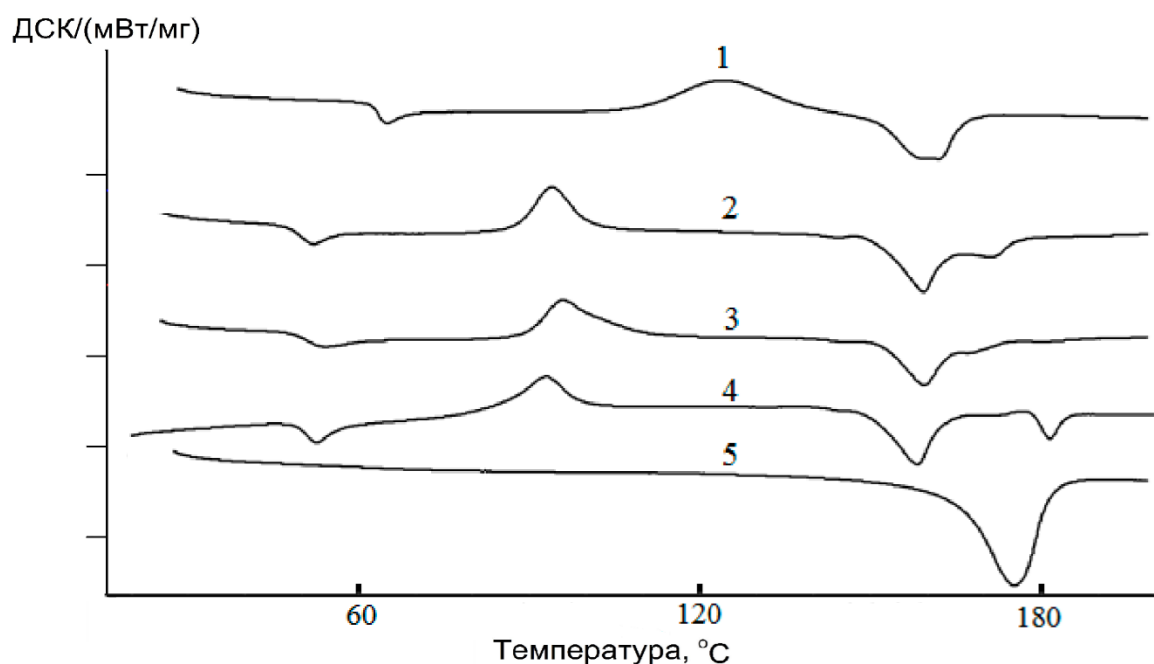
$$\chi = \frac{\Delta H_{экср}}{\Delta H_m^o \cdot W_{ПЛА}} \quad (9)$$

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

Исследуя влияние ПЭГ на термическое поведение смеси, следует отметить, что параметры ДСК на кривых значительно изменились. В частности, увеличение содержания ПЭГ<sub>400</sub> до 10 % привело к снижению числа температурных переходов до трех пиков:  $T_{\text{х.к}}(\text{ПЛА}) = 83.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{пл}}(\text{ПЛА}) = 157.6 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $T_{\text{пл}}(\text{ПГБ}) = 167.3 \text{ }^\circ\text{C}$ , а также к исчезновению пика стеклования ПЛА и одновременно к увеличению степени кристалличности до 57 %. Таким образом, содержание ПЭГ в смеси влияет не только на значения температурных переходов, но и на их количество.

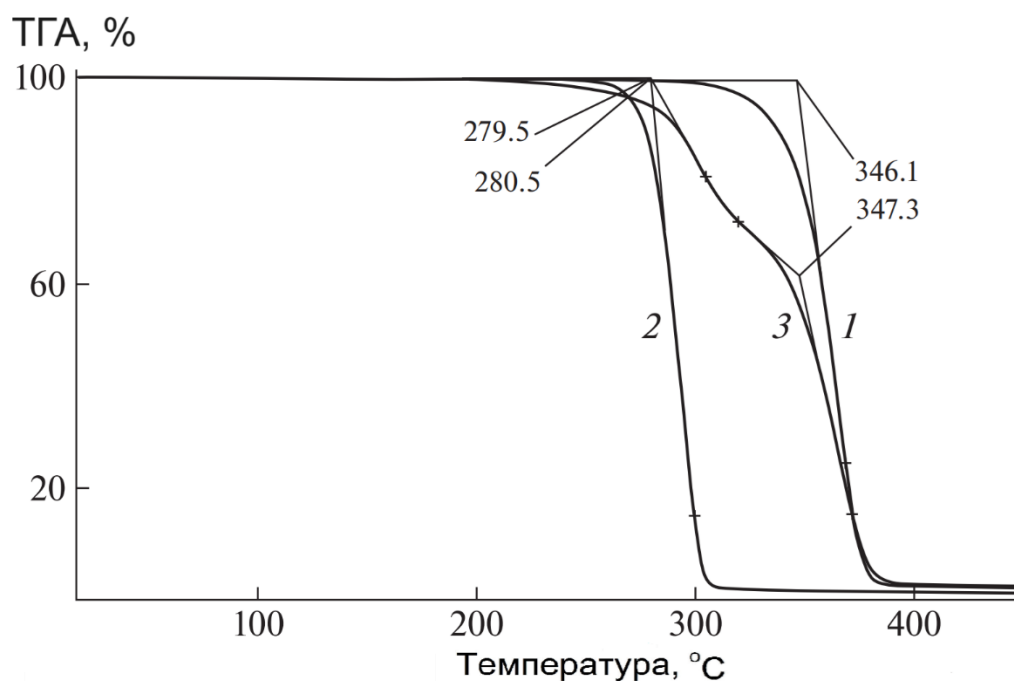
При вторичном нагревании смеси также наблюдаются три перехода, но при других значениях температур, а именно:  $T_{\text{х.к}}(\text{ПЛА}) = 81.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{х.к}}(\text{ПЛА}) = 127.0 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $T_{\text{пл}}(\text{ПЛА}) = 156.8 \text{ }^\circ\text{C}$ , при этом пик плавления ПГБ отсутствует.

Аналогичные результаты были получены для смесей, содержащих ПЭГ<sub>600</sub> и ПЭГ<sub>1000</sub> (рис. 3.2; табл. 3.1). Снижение температурных переходов ПЛА в смеси по сравнению с аналогичными температурными переходами исходного ПЛА обусловлено присутствием как ПГБ, так и ПЭГ, влияющими на процесс кристаллизации. Самые заметные изменения наблюдались у композиций, содержащих наиболее низкомолекулярный ПЭГ<sub>400</sub>.



**Рис. 3.2.** ДСК-кривые ПЛА (1), ПГБ (5) и их смесей ПЛА:ПГБ [(80:20) мас. % + 5 мас. % ПЭГ] ( $M_{\text{ПЭГ}} = 0.4 \times 10^3$  (2),  $0.6 \times 10^3$  (3) и  $1.0 \times 10^3$  (4))

На рис. 3.3 приведены кривые ПЛА, ПГБ и их смеси, полученные методом термогравиметрического анализа.



**Рис. 3.3.** ТГА-кривые ПЛА (1), ПГБ (2) и их смеси ПЛА:ПГБ [(80:20) мас. % + 5 мас. % ПЭГ<sub>400</sub>] (3)

Начальные температуры разложения были определены по пересечению касательных к кривым потери массы. Полученные значения составляют 280 °С для ПГБ и 346 °С для ПЛА соответственно, при этом на кривой разложения смеси наблюдаются два перегиба, близкие к температурам разложения ПГБ и ПЛА, что также свидетельствует о несовместимости этих полимеров.

### 3.3. Механические характеристики ПЛА, ПГБ и их композиций

По данным механических испытаний ПЛА, ПГБ и их смесей, содержащих пластификатор ПЭГ различной молекулярной массы, были рассчитаны модуль упругости  $E$ , прочность при растяжении  $\sigma_p$  и удлинение при разрыве  $\varepsilon_p$  исходных полимеров и их композиций.

**Табл. 3.2.** Механические характеристики ПЛА, ПГБ и их композиций

Композиции ПЛА-ПГБ, мас. %	$E$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %
ПЛА (100%)	2700	45,4	4
ПГБ (100%)	2900	19,5	1
(90:10) + 5% ПЭГ <sub>1000</sub>	2500	37,8	2
(85:15) + 5% ПЭГ <sub>1000</sub>	2500	35,7	3
(80:20) + 5% ПЭГ <sub>1000</sub>	2500	31,6	2
(75:25) + 5% ПЭГ <sub>1000</sub>	2500	29,7	1
(70:30) + 5% ПЭГ <sub>1000</sub>	2450	28,5	1
(80:20) + 5% ПЭГ <sub>600</sub>	2700	25,3	1
(80:20) + 5% ПЭГ <sub>400</sub>	2250	21,0	1
(80:20) + 7% ПЭГ <sub>400</sub>	1850	28,2	2
(80:20) + 10% ПЭГ <sub>400</sub>	800	11,6	13

Как видно из данных, приведенных в табл. 3.2, механические параметры полиэфиров ПЛА и ПГБ характерны для стеклообразных полимеров с низкой разрывной деформацией. Механические характеристики ПЛА ( $E = 2700$  МПа,  $\sigma = 45,4$  МПа и  $\varepsilon = 4$  %) характеризуют его как достаточно жесткий полимер, в то время как жесткость ПГБ еще выше.

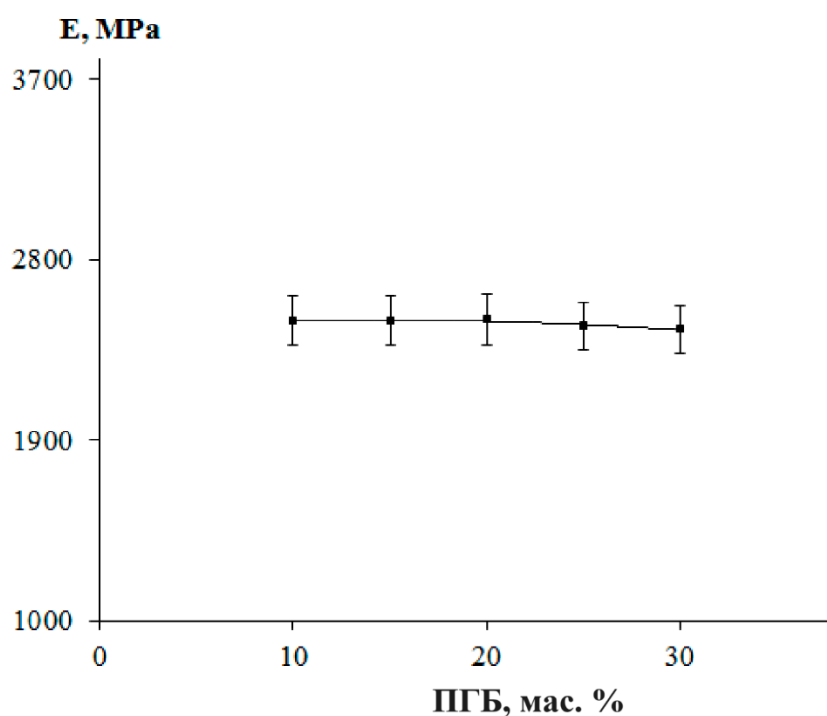
Анализ механических характеристик тройных композиций ПЛА-ПГБ-ПЭГ, содержащих ПЭГ различной молекулярной массы, показал, что увеличение молекулярной массы пластификатора и содержания ПГБ приводят к снижению модуля упругости  $E$  при одновременном возрастании значений прочности  $\sigma_p$  и удлинения при разрыве  $\varepsilon_p$ .

Увеличение содержания пластификатора ПЭГ<sub>400</sub> в смеси влечет за собой снижение модуля упругости  $E$  и незначительный рост удлинения при разрыве  $\varepsilon_p$ , за



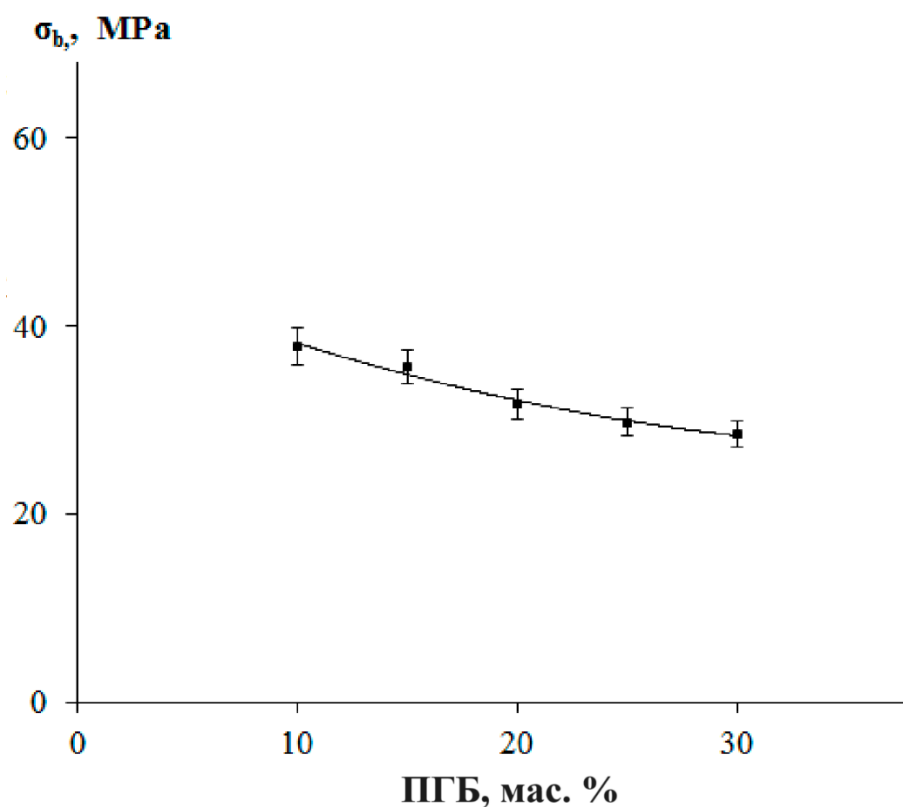
исключением композиции ПЛА-ПГБ [(80 : 20) + 10) мас. % ПЭГ<sub>400</sub>], разрывное удлинение которой возросло примерно в 8 раз.

На рисунках 3.4–3.6 приведены зависимости значений модуля упругости  $E$ , прочности на разрыв  $\sigma_r$  и удлинения при разрыве  $\varepsilon_r$  композиции ПЛА-ПГБ + 5 % ПЭГ<sub>1000</sub> в зависимости от содержания ПГБ в смеси.



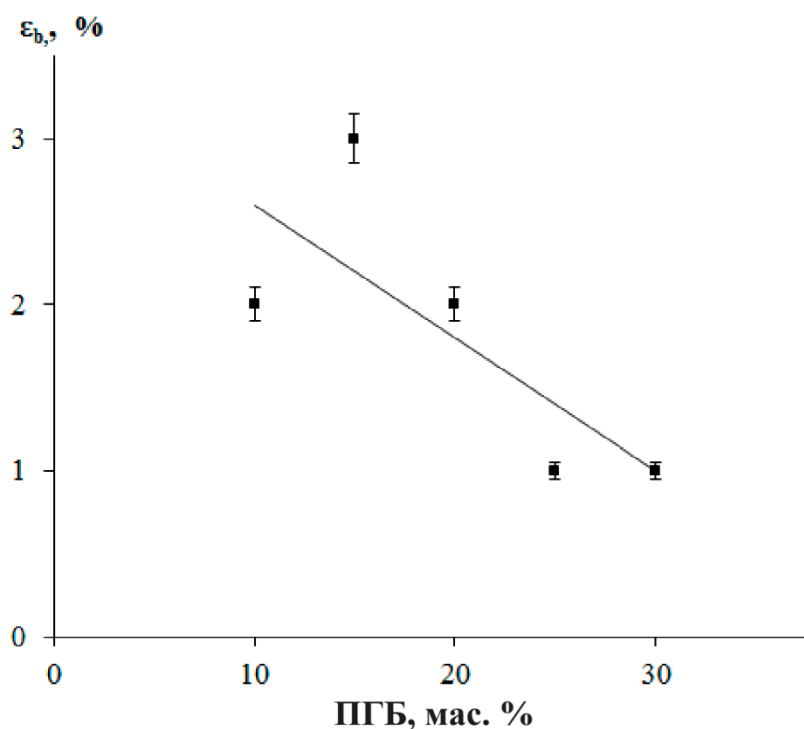
**Рис. 3.4.** Зависимость модуля упругости  $E$  пленок смеси [ПЛА-ПГБ (80 : 20) + 5 мас. % ПЭГ<sub>1000</sub>] от содержания ПГБ

Из приведенных на рис. 3.4 данных видно, что увеличение содержания ПГБ, как более жесткого полимера, в тройных композициях не оказывает практически никакого влияния на значения модуля упругости.



**Рис. 3.5.** Зависимость прочности на разрыв  $\sigma_p$  пленок смеси [ПЛА-ПГБ (80 : 20) + 5 мас. % ПЭГ<sub>1000</sub>] от содержания ПГБ

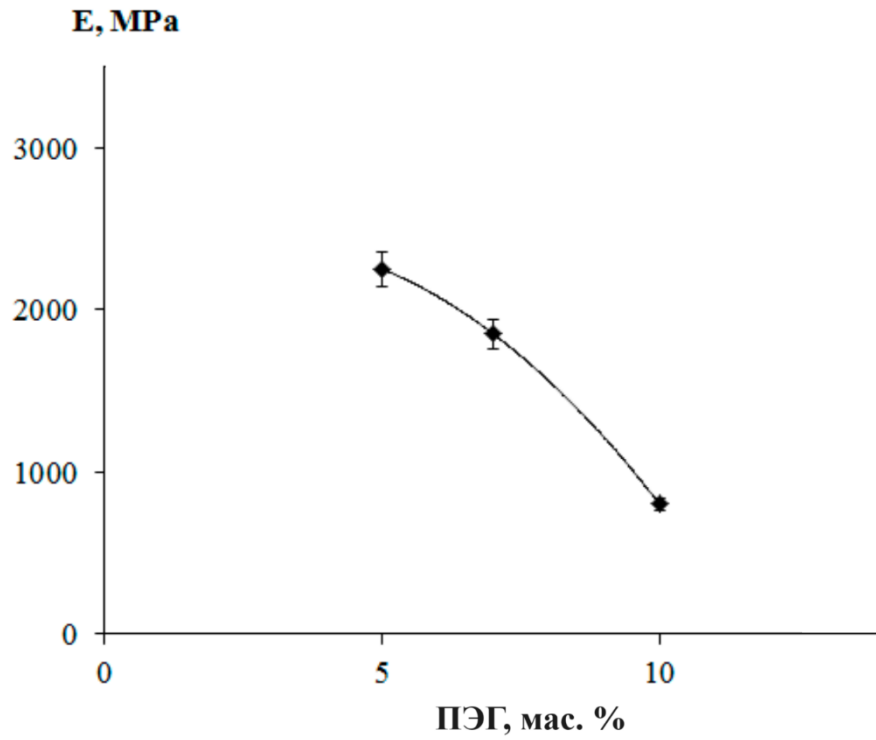
Вместе с тем, как следует из кривой на рис. 3.5, при увеличении содержания ПГБ происходит некоторое монотонное снижение значения прочности на разрыв, причем самое низкое значение наблюдается для композиции с содержанием ПГБ 30 мас. %.



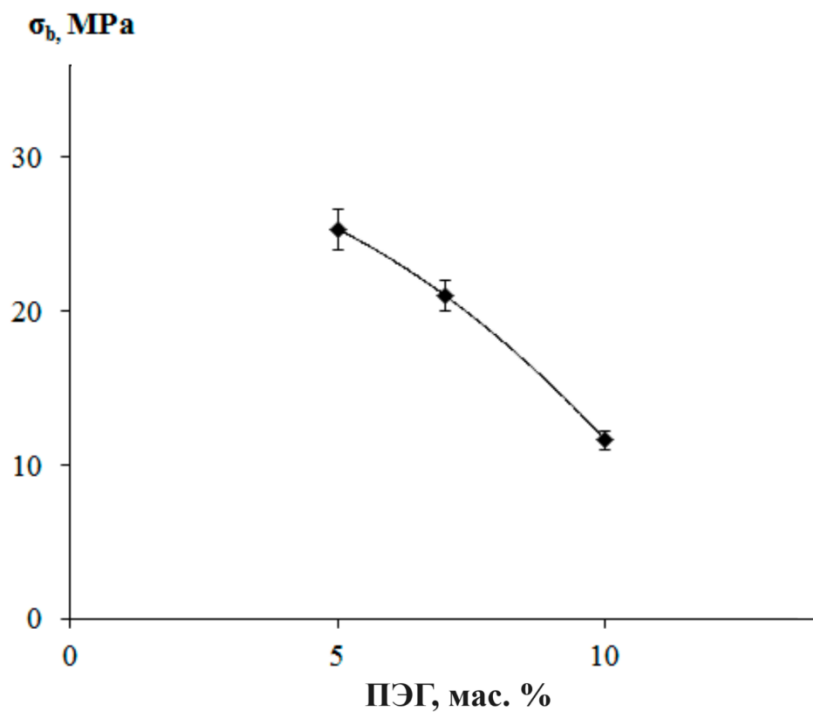
**Рис. 3.6.** Зависимость удлинения на разрыв  $\varepsilon_p$  пленок смеси [ПЛА-ПГБ (80 : 20) + 5 мас. % ПЭГ<sub>1000</sub>] от содержания ПГБ

Одновременно с этим с увеличением содержания ПГБ в композициях наблюдается снижение удлинения при разрыве (рис. 3.6). Предположительно, подобный разброс экспериментальных значений связан со структурной неоднородностью композиций ПЛА-ПГБ.

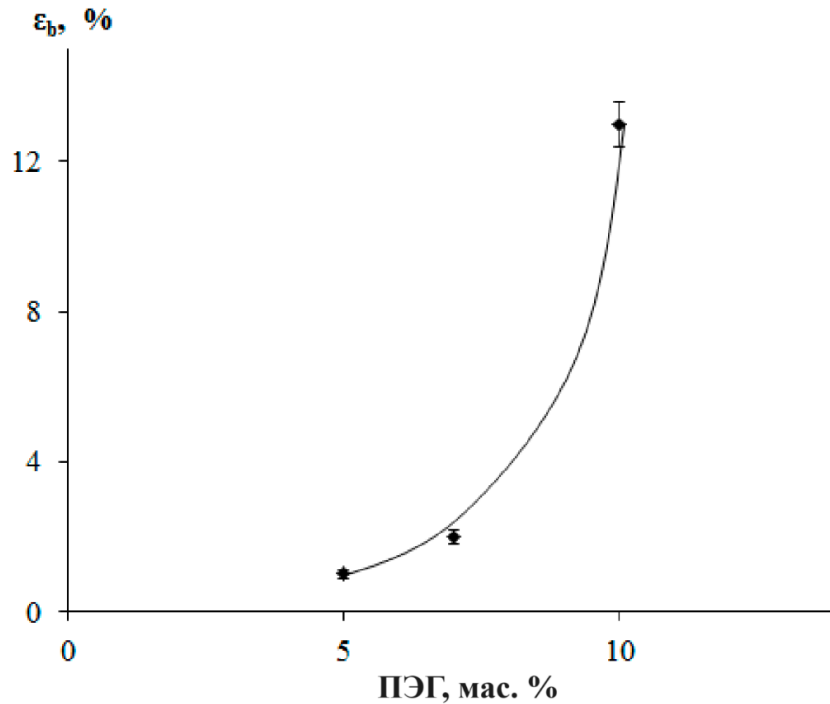
На рис. 3.7–3.9 представлены зависимости механических параметров композиций ПЛА-ПГБ (80:20) мас. % от содержания ПЭГ<sub>400</sub>.



**Рис. 3.7.** Зависимость модуля упругости  $E$  пленок смеси [ПЛА-ПГБ (80 : 20) + 5 мас. % ПЭГ<sub>400</sub>] от содержания ПЭГ



**Рис. 3.8.** Зависимость прочности на разрыв  $\sigma_p$  пленок смеси [ПЛА-ПГБ (80 : 20) + 5 мас. % ПЭГ<sub>400</sub>] от содержания ПЭГ



**Рис. 3.9.** Зависимость удлинения на разрыв  $\epsilon_p$  пленок смеси [ПЛА-ПГБ (80 : 20) + 5 мас. % ПЭГ<sub>400</sub>] от содержания ПЭГ

Как показывают данные на рис. 3.7–3.9, с увеличением доли ПЭГ наблюдается снижение модулей упругости и прочности на растяжение у композиций. При низких концентрациях ПЭГ удлинение при разрыве этих смесей остается незначительным (в пределах 1-2 %), в то время как его уровень начинает расти с дальнейшим повышением содержания пластификатора (рис. 3.9). В композициях, содержащих 10 мас. % ПЭГ<sub>400</sub>, наблюдается переход в характере деформации: вместо хрупкого разрушения наступает пластическое течение, что в свою очередь приводит к увеличению удлинения при разрыве до 13 %. В то же время модуль упругости снижается до 800 МПа, а прочность на растяжение снижается с 28,2 до 11,6 МПа.

Таким образом, модуль упругости снижается примерно в 3 раза, прочность на разрыв - в 2,5 раза, а удлинение при разрыве возрастает более чем в 7 раз, достигая значения 14 %, т. е. тройные системы являются значительно более эластичными, чем бинарные системы ПЛА-ПГБ. В общем случае добавление различных пластификаторов к композициям этих полиэфиров является достаточно распространенным способом улучшения их механических и термических свойств.

### 3.4. Оценка грибостойкости композиций

Учитывая, что способность к разложению под действием внешней среды является одной из ключевых особенностей биоразлагаемых полимерных композитов, биодеструкцию ПЛА, ПГБ и их композиций исследовали двумя независимыми методами: проведением микробиологических испытаний композиций различного состава на стойкость к воздействию плесневых грибов и экспонированием в почве с последующим измерением потери массы.

Лабораторные испытания образцов на стойкость к воздействию плесневых грибов проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 9.049–91 в условиях, обеспечивающих рост грибов только за счет содержащихся в ПЛА, ПГБ и их композициях с ПЭГ питательных веществ.

Данные по оценке грибостойкости образцов в зависимости от времени испытаний представлены в табл. 3.3.

**Табл. 3.3.** Оценка грибостойкости образцов в зависимости от времени испытаний

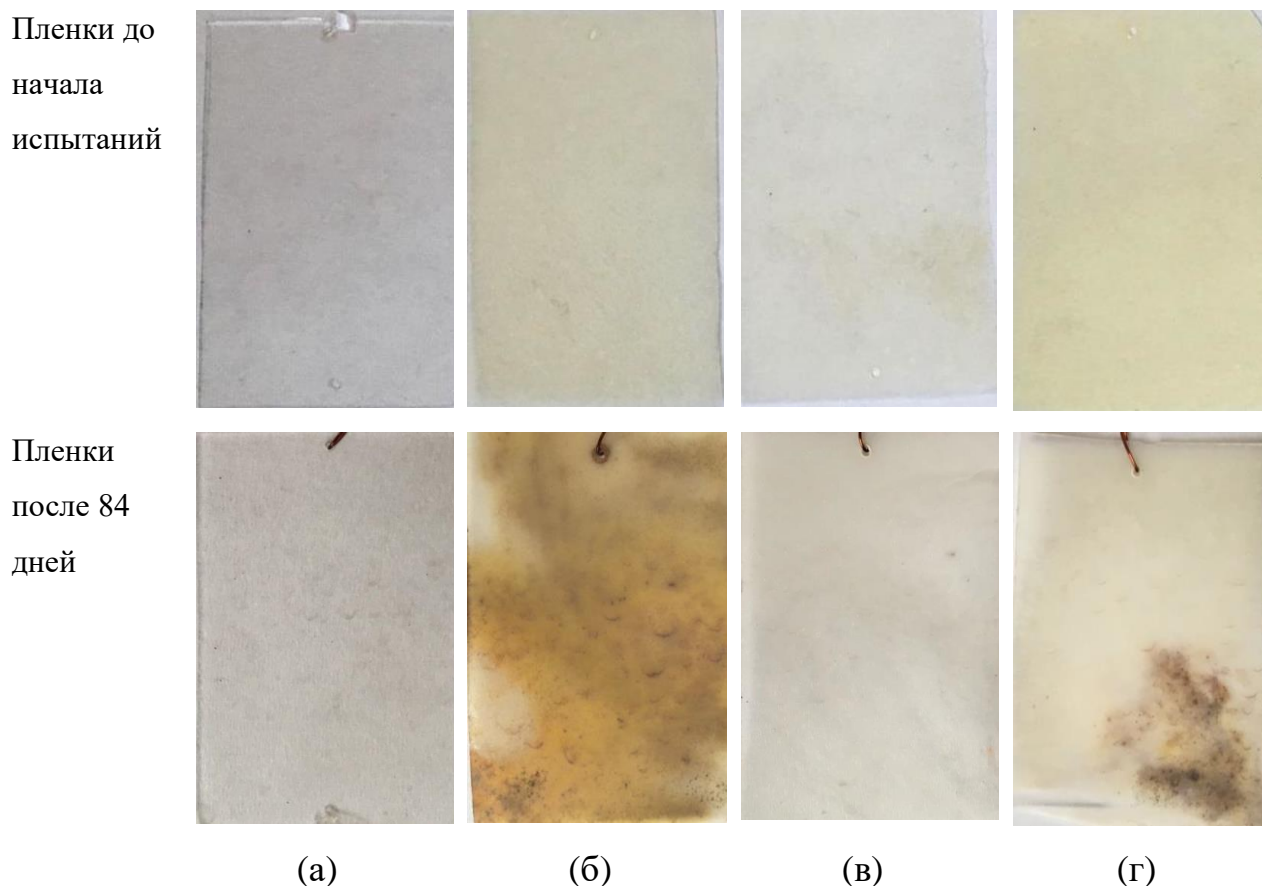
Время испытаний (сутки)	Интенсивность развития грибов, баллы			
	ПЛА	ПГБ	ПЛА:ПГБ	
			[(70:30) мас. % + 5 % ПЭГ <sub>1000</sub> ]	[(85:15) мас. % + 5 % ПЭГ <sub>1000</sub> ]
10	0	2	1	1
15	0	2	1	1
21	0	2	2	1
28	0	5	2	1
50	0	5	3	1-2
84	0-1	5	3-4	2

Полученные результаты свидетельствуют о различиях в грибостойкости изучаемых систем. Как следует из приведенных в табл. 3.3. данных, ПЛА за время испытаний практически не подвергается деструкции под действием грибов. Только на 84 сутки на одном из трех образцов было обнаружено незначительное развитие

грибного мицелия (1 балл). В то же время ПГБ в ходе испытаний продемонстрировал максимальную интенсивность развития плесневых грибов, соответствующую 5 баллам, подтвердив свой статус биоразлагаемого материала (таблица 3.3). Из таблицы видно, что развитие получили сразу несколько видов грибов: *Aspergillus brasiliensis* на 21 сутки и *Trichoderma virens* на 28–50 сутки, а на 84 сутки *Paecilomyces variotii* покрывал более 25 % поверхности пленки (рис. 3.10).

На 10 суток испытаний незначительно развитый мицелий был выявлен для композиции ПЛА–ПГБ [(70:30) мас. % + 5 % ПЭГ<sub>1000</sub>]. Грибы, формирующие спороношение, так же, как и для исходного ПГБ были представлены видами *Aspergillus brasiliensis*, *Trichoderma virens* и *Paecilomyces variotii*.

При уменьшении концентрации ПГБ в смеси до 15 мас. % интенсивность развития грибов снижалась с 4 до 2 баллов. Однако, учитывая, что отдельные гифы грибов были обнаружены уже на 10-й день тестирования, интенсивность развития грибов является невысокой, и лишь на 84-й день испытаний мицелий начал покрывать примерно 50 % поверхности образцов. Необходимо отметить, что в течение всего времени не наблюдалось изменения формы и текстуры ни одного из исследуемых образцов, а потеря веса, равная 2,4 %, была отмечена лишь у ПГБ.



**Рис. 3.10** Оптические фотографии исходных пленок ПЛА (а), ПГБ (б), ПЛА-ПГБ [(85:15) мас. % + 5 мас. % ПЭГ<sub>1000</sub>] (в), ПЛА-ПГБ [(70:30) мас. % + 5 мас. % ПЭГ<sub>1000</sub>] (г) и тех же пленок после 84 дней заражения микроспорами грибов

### 3.5. Оценка потери массы образцов после экспонирования в почве

Оценка биоразлагаемости образцов при экспонировании в почве проводилась при рН 7.0–7.5 с последующими измерениями их потери массы через определенные промежутки времени.

Полученные результаты по биоразлагаемости тройных пленочных композиций ПЛА-ПГБ-ПЭГ с молекулярной массой ПЭГ, равной 400, 600 и 1000, при различном соотношении компонентов представлены в табл. 3.4.



**Табл. 3.4.** Потеря массы композиций ПЛА-ПГБ-ПЭГ различного состава при экспонировании в почве

Композиции ПЛА-ПГБ, мас. %	Потеря массы, %			
	30 суток	60 суток	90 суток	180 суток
ПЛА (100%)	0	0	0	0
ПЛА (100%)	1,0	5,3	20,1	38,4
(90:10) + 5 мас. % ПЭГ <sub>1000</sub>	0	0	0	0
(85:15) + 5 мас. % ПЭГ <sub>1000</sub>	0	0,1	0,2	0,5
(80:20) + 5 мас. % ПЭГ <sub>1000</sub>	0	0,1	0,2	2,0
(75:25) + 5 мас. % ПЭГ <sub>1000</sub>	0	0,15	0,1	2,1
(70:30) + 5 мас. % ПЭГ <sub>1000</sub>	0	0,26	0,2	1,5
(80:20) + 5 мас. % ПЭГ <sub>600</sub>	0,17	0,2	0,3	1,5
(80:20) + 5 мас. % ПЭГ <sub>400</sub>	0,04	0,1	0,1	1,2
(80:20) + 7 мас. % ПЭГ <sub>400</sub>	0,55	0,9	0,7	3,3
(80:20) + 10 мас. % ПЭГ <sub>400</sub>	1,9	2,4	2,8	6,3

Оптические фотографии исходного ПГБ и композиции [ПЛА-ПГБ (80:20) мас. % + 10 % ПЭГ<sub>400</sub>] до и после экспонирования в почве в течение 6 месяцев приведены на рис. 3.11.

До экспонирования в почве



(а)

После экспонирования в почве



(б)



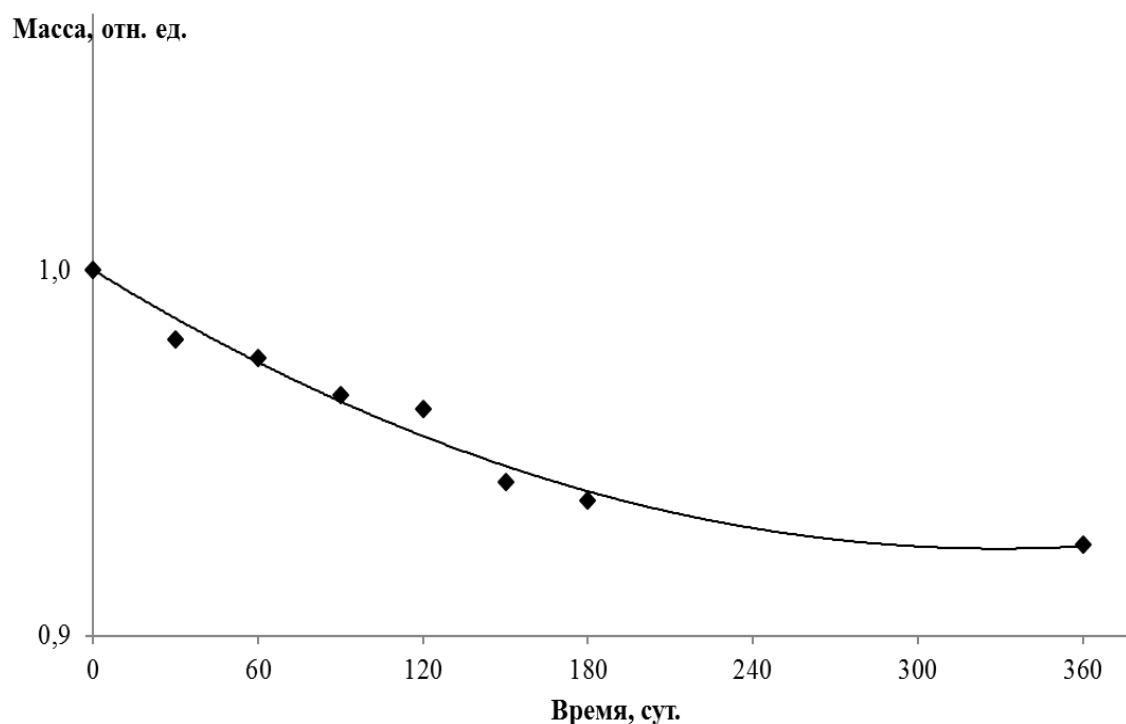
(в)



(г)

**Рис. 3.11.** Оптические фотографии исходных пленок ПГБ (а, б), [ПЛА-ПГБ (80:20) мас. % + 10 % ПЭГ<sub>400</sub> (в, г)] до и после экспонирования в почве в течение 180 дней

Результаты исследования показывают, что после экспонирования образцов в течение 6 месяцев на пленках ПГБ и пленках композиций ПЛА-ПГБ [(80:20) мас. % + 10 % ПЭГ<sub>400</sub>] наблюдается появление микротрещин и пятен, свидетельствующих об изменении поверхности пленок и способствующих необратимому разрушению материала. Следует отметить, что при этом на пленках ПЛА изменений не наблюдалось.



**Рис. 3.12.** Кривая потери массы смеси [ПЛА-ПГБ (80:20) мас. % + 10 % ПЭГ<sub>400</sub>] в течение 360 суток

Анализ кривой потери массы композиционной пленкой ПЛА-ПГБ [(80:20) мас. % + 10 % ПЭГ<sub>400</sub>] при нахождении в почве в течение 12 месяцев, представленной на рис. 3.12, показывает, что потеря массы образцов после экспонирования составила около 10 %.

## **ГЛАВА 4. Жидкофазный способ получения двойных пленочных композиций ПЛА-хитозан и ПГБ-хитозан и исследование их свойств**

### **4.1. Метод получения композиций**

Одним из активно развивающихся в последние годы направлений использования ПЛА и ПГБ является создание на их основе абсорбентов для очистки сточных вод, что вызвано необходимостью защиты окружающей среды. Для увеличения абсорбционной способности таких композиций по отношению к металлам, присутствующим в водных средах в виде солей и приводящим к их загрязнению, в качестве третьего компонента целесообразным представляется использование такого полисахарида как хитозан. Благодаря наличию аминогрупп хитозан эффективно связывает ионы металлов, в то время как полиэфиры выполняют армирующую функцию, улучшая механическую прочность композиций и регулируя их гидрофильно-гидрофобный баланс, определяющий интенсивность, механизм набухания и диффузии. Такие композиции демонстрируют сочетание хороших механических характеристик, обеспечиваемых полиэфирами, и высокую сорбционную активность, благодаря присутствию хитозана.

Поскольку ПЛА, ПГБ и хитозан являются жесткими полимерами, то их смешение в твердой фазе представляет значительные трудности и не позволяет получать материалы с высоким содержанием полиэфира. В этой связи создание двойных композиций полиэфир-хитозан проводилось в жидкой фазе с последующим удалением растворителя и получением их пленочных композиций при соотношении компонентов 50:50 мас. %, описанного в Экспериментальной части (стр. 53).

## 4.2. Сравнительное исследование сорбционной способности композиций ПЛА-хитозан и ПГБ-хитозан

Исследование сорбционной способности бинарных композиционных пленок на основе ПЛА, ПГБ и хитозана к электролитам представляет большой интерес, поскольку такие пленки могут быть легко утилизированы после окончания срока службы без негативного воздействия на окружающую среду. Исследования сорбционной способности двойных пленочных композиций ПЛА-хитозан и ПГБ-хитозан описаны в [280, 281]. В отличие от процесса адсорбции, описанной в литературном обзоре, в настоящей работе проведено исследование влияния процесса абсорбции, т. к. поглощение ионов металлов происходило во всём объёме композиций, а не на поверхности.

В табл. 4.1. приведены количественные характеристики сорбции ионов железа пленочными композициями ПЛА–хитозан и ПГБ–хитозан из растворов хлорного железа ( $\text{FeCl}_3$ ) различной концентрации в зависимости от времени, полученные методом рентгено-флуоресцентного анализа, описанного в Экспериментальной части (стр. 54). Массовую концентрацию абсорбированных ионов железа определяли по положению интенсивности линий в дифракционном спектре рентгеновского излучения.

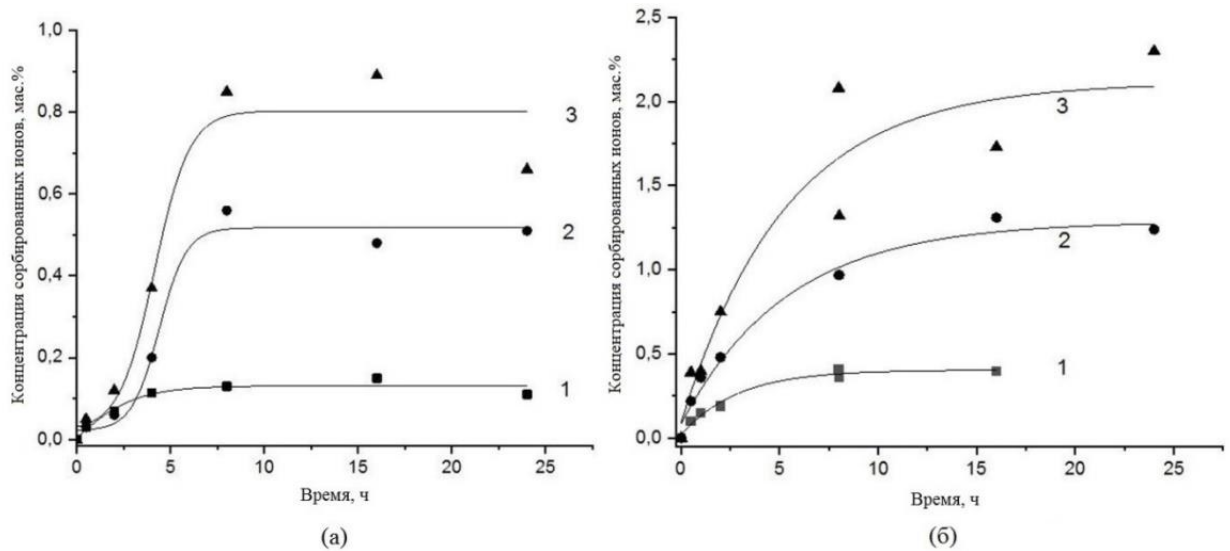
**Табл. 4.1.** Концентрация сорбированных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (мас. %) пленочными композициями ПЛА–хитозан (50:50) мас. % и ПГБ–хитозан (50:50) мас. %

Концентрация $\text{FeCl}_3$ , 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 табл. 4.1, возрастание концентрации  $\text{FeCl}_3$  в исходных растворах приводит к увеличению количества сорбированных ионов железа. В то же время количество сорбированных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  композицией ПГБ-хитозан более чем в два раза выше, чем у композиций ПЛА-хитозан. Наблюдаемый эффект связан с тем, что, хотя ПЛА и ПГБ различаются лишь на одну  $\text{CH}_2$  группу, входящую в состав полимерной цепи, и имеют одинаковые функциональные группы, их кристалличность и свойства отличаются друг от друга. Вследствие этого молекулы полиэфиров в различной степени экранируют  $\text{NH}_2$ -группы хитозана, что сказывается на его сорбционной способности.

### 4.3. Кинетика сорбции ионов $\text{Fe}^{3+}$

Типичные кинетические кривые, иллюстрирующие зависимость концентрации сорбированных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (мас. %) в композициях ПЛА-хитозан и ПГБ-хитозан (сорбция,  $C_p$ ) от времени сорбции ( $t$ ), представлены на рис. 4.1 (а, б) соответственно. Как видно из рисунка, концентрация сорбированных ионов определяется исходной концентрацией электролита  $\text{FeCl}_3$  ( $C_v$ ). В интервале концентраций 0,002–0,008 моль/л с увеличением  $C_v$  возрастают и предельные значения сорбции  $C_{p\infty}$ , что соответствует протеканию сорбции согласно функциональной зависимости  $C_p = f(C_v)$ , характерной для большинства изотерм сорбции, например таких как изотермы Ленгмюра, БЭТ, ГАБ и др.



**Рис. 4.1.** Кинетические кривые сорбции ионов Fe<sup>3+</sup> пленками ПЛА-хитозан (а) и ПГБ-хитозан (б) (50:50) мас. % из водных растворов FeCl<sub>3</sub> различной концентрации: 0,002 (1), 0,005 (2), 0,008 (3) моль/л

Сравнение двух типов кинетических кривых, полученных для систем ПЛА-хитозан и ПГБ-хитозан, показало, что предельная сорбционная концентрация композиции ПГБ-хитозан значительно превышает аналогичную предельную концентрацию композиции ПЛА-хитозан. Другими словами, замена ПЛА на ПГБ в композиции полиэфир-хитозан приводит к увеличению содержания ионов Fe<sup>3+</sup> более, чем в 2 раза. Причиной наблюдаемого эффекта может являться уменьшение взаимодействия сложноэфирных групп полиэфира с аминогруппами хитозана в композиции ПГБ-хитозан и, как следствие, возрастание количества свободных активных центров хитозана, способных связывать ионы Fe<sup>3+</sup>, что существенно увеличивает их сорбцию.

В кинетической модели сорбции псевдопервого порядка скорость сорбции ионов металла полимером пропорциональна количеству свободных активных центров, доступных для иммобилизации ионов (см. Литературный обзор, стр. 42). Упрощенное выражение этого утверждения в дифференциальной форме записывается как:

$$\frac{dq}{dt} = k_a(q_\infty - q) \quad (10)$$

где  $q$  - количество активных центров сорбции ионов в полимере,  $q_{\infty}$  - постоянная характеристика, соответствующая предельному значению активных центров при  $t \rightarrow \infty$ ,  $t$  - текущее время сорбции и  $k_a$  - постоянная константа сорбции. Интегрирование уравнения (10) легко приводит к кинетическому уравнению сорбции:

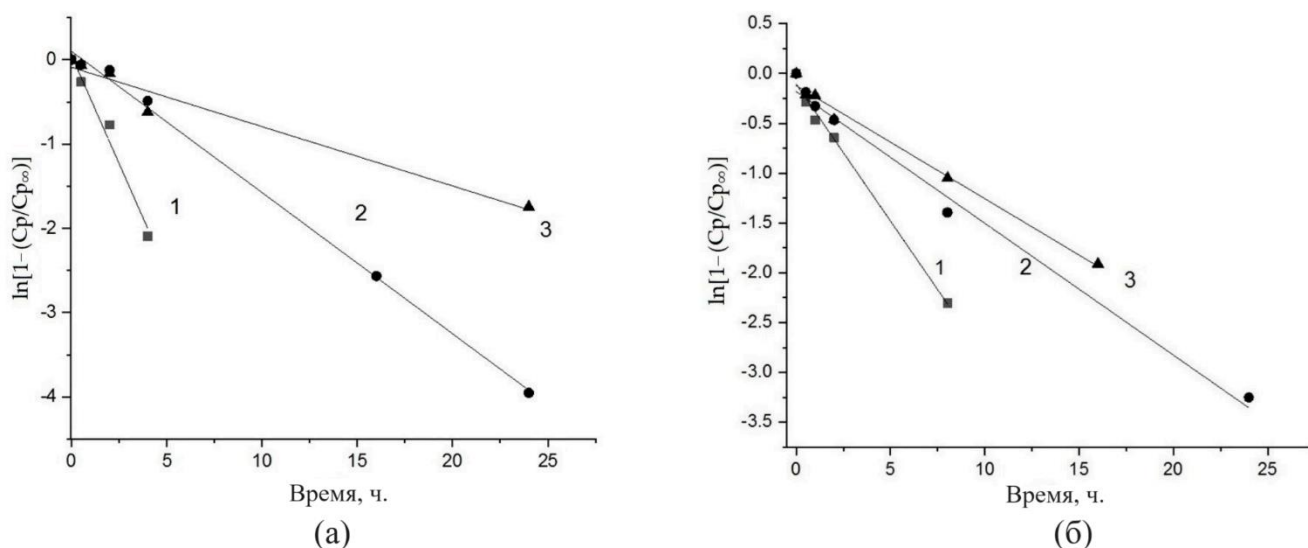
$$C_p = C_{p\infty} [1 - \exp(-kt)] \quad (11)$$

где  $C_p$  - текущее значение сорбции ионов в данный момент времени  $t$ ,  $C_{p\infty}$  - предельное значение сорбции ионов при  $t \rightarrow \infty$ ;  $k$  - постоянная кинетическая константа дифференциального уравнения первого порядка (10).

Большинство зависимостей количества сорбированных ионов от времени, описываемых уравнениями (10) и (11), строятся в полулогарифмических координатах для оценки констант сорбции в удобной форме:

$$\ln[1 - C_p/C_{p\infty}] = -kt \quad (12)$$

Линейная зависимость концентрации сорбированных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  от времени в координатах  $\ln[1 - (C_p/C_{p\infty})] \sim t$  приведена на рис. 4.2 (а, б).



**Рис. 4.2.** Кинетические кривые сорбции ионов  $\text{Fe}^{3+}$  композициями ПЛА-хитозан (50:50) мас. % (а) и ПГБ-хитозан (50:50) мас. % (б) в полулогарифмических координатах. Сорбцию проводили из водных растворов  $\text{FeCl}_3$  различной концентрации: 0,002 (1), 0,005 (2), 0,008 (3) моль/л



Соответствующая обработка статистических коэффициентов была проведена с помощью программы "Origin2018" Origin 2018 SR1 Build 9.5.1.195.

Полученные прямые демонстрируют хорошую корреляцию результатов ( $R^2$  коэффициент корреляции) сорбции ионов  $Fe^{3+}$  с кинетическими экспериментальными данными, полученными методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Экспериментальные и рассчитанные, согласно уравнению (12), параметры сорбции кинетических кривых представлены в табл. 4.2. Следует отметить, что кинетическая константа сорбции ионов ( $k$ ) уменьшается с увеличением объемной концентрации электролита.

**Табл. 4.2.** Зависимость параметров сорбции  $Fe^{3+}$  бинарными композиционными пленками ПЛА-хитозан (50:50) мас. % и ПГБ-хитозан (50:50) мас. % от концентрации исходного раствора  $FeCl_3$ .

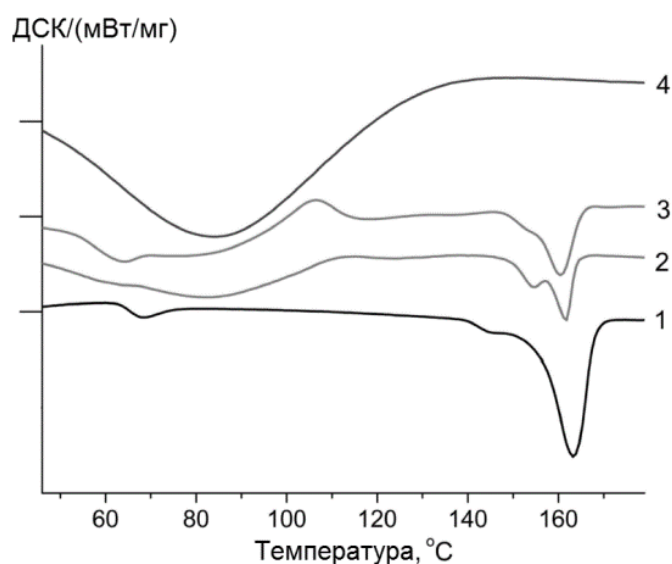
С ( $FeCl_3$ в исходном р-р), моль/л	$k$ , $ч^{-1}$	Коэффициент $R^2$
ПЛА-хитозан		
0,002	$0,513 \pm 0,053$	0,979
0,005	$0,168 \pm 0,043$	0,997
0,008	$0,070 \pm 0,081$	0,962
ПГБ-хитозан		
0,002	$0,267 \pm 0,08$	0,998
0,005	$0,129 \pm 0,06$	0,992
0,008	$0,109 \pm 0,04$	0,996

#### 4.4. Теплофизические характеристики композиций ПЛА-хитозан и ПГБ-хитозан

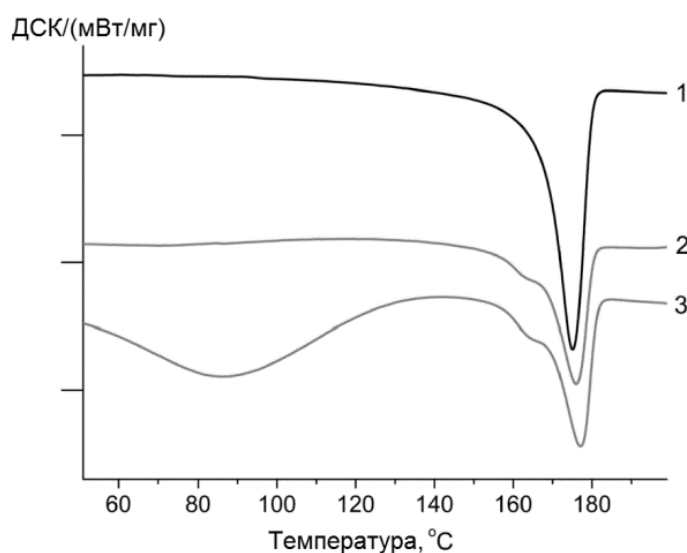
Термическое поведение и термостабильность ПЛА, ПГБ и их композиций с хитозаном, а также композиций, содержащих сорбированные ионы  $Fe^{3+}$ , исследовали методом ДСК. На рис. 4.3 и 4.4 представлены ДСК-термограммы, полученные для исходного гранулированного ПЛА, прессованного ПГБ, хитозана,

композиций ПЛА-хитозан, ПГБ-хитозан, а также композиций, содержащих абсорбированные ионы  $Fe^{3+}$ .

В табл. 4.3 приведены основные параметры ДСК исследуемых образцов: температура стеклования ( $T_{ст}$ ); температура холодной кристаллизации ( $T_{х.к.}$ ); температура плавления ( $T_{пл}$ ); и рассчитанные из них энтальпия плавления ( $\Delta H_{пл}$ ), энтальпия холодной кристаллизации ( $\Delta H_{х.к.}$ ) и степень кристалличности ( $\chi$ ).



**Рис. 4.3.** 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)



**Рис. 4.4.** ДСК-кривые ПГБ (1), композиции ПГБ-хитозан (50:50) мас. % (2), композиции ПГБ-хитозан (50:50) мас. %, содержащей сорбированные ионы  $Fe^{3+}$  (3)

**Табл. 4.3.** Параметры ДСК термических переходов ПЛА, ПГБ и в их композициях с хитозаном

Образец	T <sub>ст</sub> , °C	T <sub>х.к.</sub> , °C	ΔH <sub>х.к.</sub> , Дж/г	T <sub>пл</sub> , °C	ΔH <sub>пл</sub> , Дж/г	χ, %
ПЛА (гранулы)	65.0	-	-	146.0/163.3	40.5	43.2
ПГБ	-	-	-	175.0	-92.7	63.5
ПЛА-хитозан	62.8	113.7	6.1	155.0/161.5	-29.2	24.6
ПГБ-хитозан	-	-	-	165.4/177.7	-75.2	51.5
ПЛА-хитозан, сорбированный Fe <sup>3+</sup>	61.3	107.0	12.6	154.0/160.8	-34.1	22.9
ПГБ-хитозан, сорбированный Fe <sup>3+</sup>	-	-	-	165.0/176.0	-73.0	50.0

Как видно из термограмм, представленных на рис. 4.3 и в табл. 4.3, на кривой ДСК присутствуют пик стеклования при 65 °C, а также два пика плавления с температурами 146,0 °C и 163,3 °C, относящиеся к α (несовершенной) α' (совершенной) кристаллическим формам ПЛА соответственно. Следует отметить отсутствие пика холодной кристаллизации на кривой ДСК, что свидетельствует об относительно высокой степени кристалличности исходного ПЛА (χ = 43,2 %).

Степень кристалличности, χ %, с учетом массовой доли ПЛА и ПГБ в смесях (α = 0,5) рассчитывали по уравнению:

$$\chi = \frac{\Delta H_{пл} - \Delta H_{х.к.}}{\Delta H_{пл}^{100} \times \alpha} \quad (13)$$

где ΔH<sub>пл</sub> - энтальпия плавления; ΔH<sub>х.к.</sub> - энтальпия кристаллизации (энтальпия «холодной» кристаллизации); ΔH<sub>пл</sub><sup>100</sup> — значение энтальпии плавления 100% кристаллического ПЛА (93,6 Дж/г) и ПГБ (146 Дж/г) соответственно [276-279].

В отличие от исходного ПЛА температура стеклования ПЛА в композиции с хитозаном снижается на 2 °C, пики плавления, относящиеся к α (несовершенной) и α' (совершенной) кристаллическим формам ПЛА, составляют 154,0 °C и 161,5 °C соответственно, а степень кристалличности снижается до 24,6 %. В этой связи

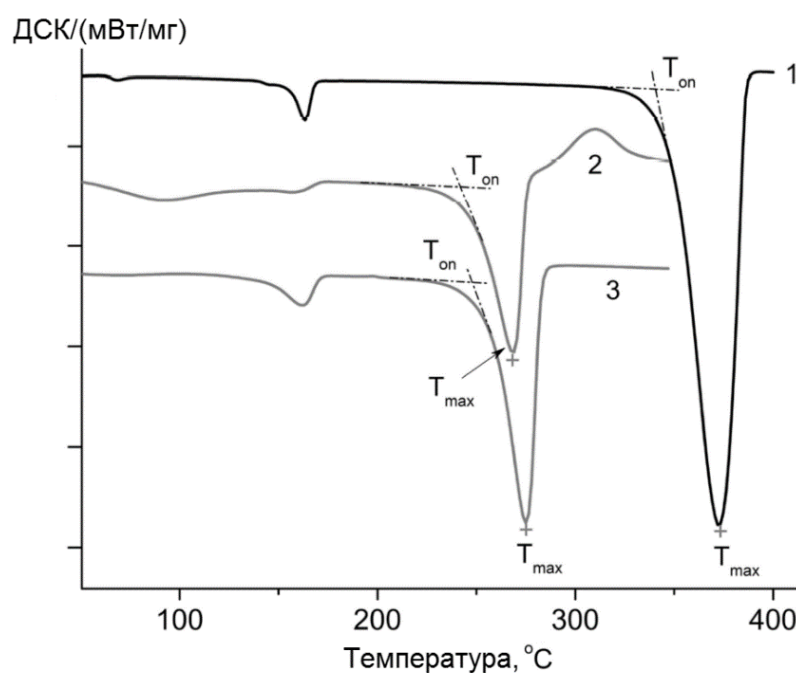
можно сделать вывод, что в процессе получения композиции ПЛА-хитозан в растворе исходный полилактид подвергается частичной аморфизации.

Анализ ДСК 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" до 12,6 Дж/г по сравнению с исходной композицией ПЛА-хитозан. В результате степень кристалличности ПЛА в композиции ПЛА-хитозан, содержащей сорбированные ионы  $Fe^{3+}$ , несколько снижается (табл. 4.3).

В то же время у композиции ПГБ-хитозан (рис. 4.4) в отличие от исходного ПГБ присутствие в композициях хитозана и сорбированных ионов  $Fe^{3+}$  приводит к появлению дополнительного небольшого эндо-пика плавления с температурой 165 °С, который можно объяснить плавлением несовершенной формы кристаллитов ПГБ.

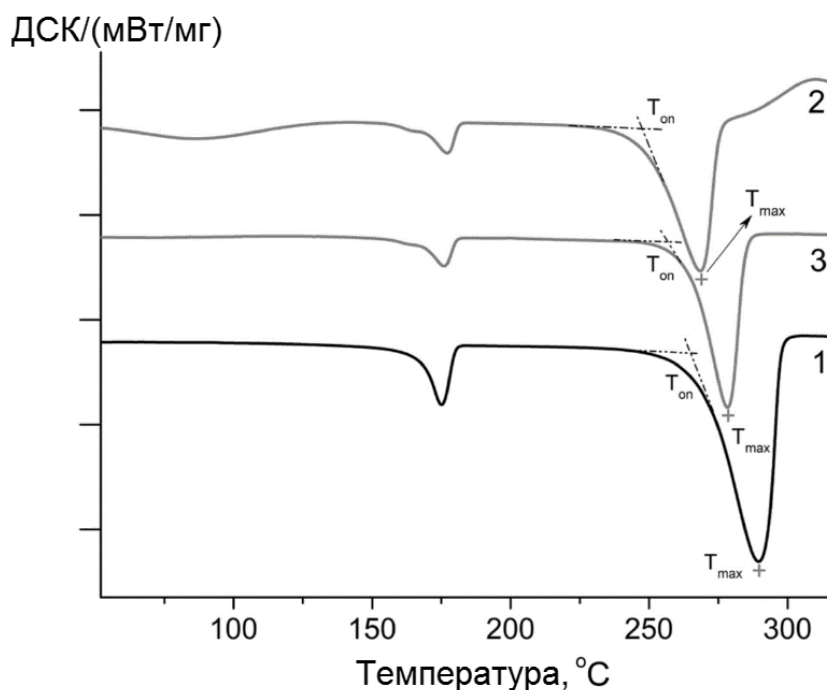
Также степень кристалличности ПГБ в композиции ПГБ-хитозан снижается до 18,9 %, а в композиции ПГБ-хитозан с сорбированными ионами  $Fe^{3+}$  – до 21,3 % по сравнению с исходным ПГБ (табл. 4.3), что свидетельствует об аморфизации ПГБ в композициях с хитозаном в процессе их жидкофазного получения по аналогии с ПЛА.

Температура начала термического разложения ( $T_{он}$ ) определялась в соответствии со стандартом ISO 11357–1:2010–03. За температуру начала термического разложения ( $T_{он}$ ) была принята точка пересечения экстраполированной базовой линии и касательной к перегибу в начале пика деструкции на кривой ДСК. Полученные данные представлены на рис. 4.5, 4.6 и в табл. 4.4.



**Рис. 4.5.** ДСК-кривые ПЛА (1), композиции ПЛА-хитозан (50:50) мас. % (2) и композиции ПЛА-хитозан (50:50) мас. %, содержащей сорбированные ионы  $\text{Fe}^{3+}$  (3), полученных при нагревании до температуры 400 °С

Из данных ДСК, представленных на рис. 4.5, хорошо видно влияние хитозана на резкое снижение температуры начала термической деструкции ( $T_{\text{on}}$ ) композиций ПЛА-хитозан и ПЛА-хитозан, содержащих сорбированные ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , а также ПЛА: 237 °С, 244 °С и 332 °С соответственно. Вместе с тем наблюдается значительное снижение (примерно на 100 °С) температуры термического разложения ( $T_{\text{max}}$ ) композиций ПЛА-хитозан и ПЛА-хитозан, содержащих сорбированные ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , а также ПЛА: 269 °С, 275 °С и 372 °С (табл. 4.4).



**Рис. 4.6** ДСК-кривые ПГБ (1), композиции ПГБ-хитозан (50:50) мас. % (2) и композиции ПГБ-хитозан (50:50) мас. %, содержащей сорбированные ионы  $Fe^{3+}$  (3), полученные при нагревании до 400 °С

Рис. 4.6 демонстрирует влияние присутствия хитозана на термостабильность ПГБ. Однако в отличие от композиции на основе ПЛА, влияние хитозана на снижение значений  $T_{on}$  и  $T_{max}$  композиций ПГБ-хитозан не столь ярко выражено. Так, значение  $T_{on}$  для ПГБ постепенно снижается с 264 °С (ПГБ) до 255 °С (композиции ПГБ-хитозан) и 246 °С для композиции ПГБ-хитозан, содержащей сорбированные ионы  $Fe^{3+}$ . С другой стороны, из данных, представленных в табл. 4.4, отчетливо прослеживается стабилизирующий эффект ионов  $Fe^{3+}$  на процесс термического разложения композиции ПГБ с хитозаном. Это выражается в увеличении значений  $T_{max}$  и  $\Delta H_p$  для композиции ПГБ-хитозан, содержащей сорбированные ионы  $Fe^{3+}$  (278 °С и -687 Дж/г) по сравнению с аналогичными значениями 268 °С и -584 Дж/г для композиции ПГБ-хитозан.

Необходимо отметить стабилизирующее влияние ионов  $Fe^{3+}$  на термическое разложение композиции ПЛА-хитозан, что отчетливо проявляется при сравнении значений энтальпии разложения ( $\Delta H_p$ ) композиций ПЛА-хитозан и ПЛА-хитозан, содержащих сорбированные ионы  $Fe^{3+}$  (табл. 4.4).

**Табл. 4.4** Характеристики термостабильности ПЛА, ПГБ и их композиций с хитозаном (50:50) мас. %

Образец	T <sub>он</sub> , °C	T <sub>max</sub> , °C	ΔH <sub>p</sub> , Дж/г
ПЛА (гранулы)	332	372	-1229
ПЛА-хитозан	237	269	-700
ПЛА-хитозан с сорбированными ионами Fe <sup>3+</sup>	244	275	-1214
ПГБ	264	290	-730
ПГБ-хитозан	255	268	-584
ПГБ-хитозан с сорбированными ионами Fe <sup>3+</sup>	246	278	-687

Таким образом, анализ данных ДСК полиэфиров и их композиций с хитозаном позволяет сделать вывод об общем характере дестабилизирующего влияния хитозана на процесс термодеструкции ПЛА и ПГБ. Очевидно, причина столь значительного снижения термостабильности ПЛА и ПГБ в их композициях с хитозаном связана с наличием свободных аминогрупп хитозана, которые ускоряют процессы гидролиза и деполимеризации линейных полиэфиров.

#### **4.5. Гидролиз исходных полиэфиров ПЛА и ПГБ и их композиций**

Известно, что скорость гидролитической деструкции полиэфиров определяются процессами абсорбции воды и ее последующей диффузией в объем образца. На первой стадии молекулы воды абсорбируются на поверхности волокон и пленок, тогда как на второй стадии происходит проникновение воды во внутренний объем, сопровождающееся химическим и физическим взаимодействием с функциональными группами полиэфиров. В общем случае способность к абсорбции определяется гидрофильностью макромолекул, степенью кристалличности и структурными особенностями полимерной матрицы. Несмотря на то, что ПЛА и ПГБ незначительно отличаются по своей химической структуре, степень кристалличности ПГБ (70 %) намного превышает степень кристалличности ПЛА (30 %), что влияет на абсорбционную способность гомополимеров и их смесей.

Особенности гидролиза двойных композиционных пленок на основе полиэфиров и хитозана представлены в [280].

Количественные характеристики гидролиза пленок исходных полиэфиров приведены в табл. 4.5.

**Табл. 4.5.** Влияние параметров гидролиза на потерю массы исходных полиэфиров ПЛА и ПГБ

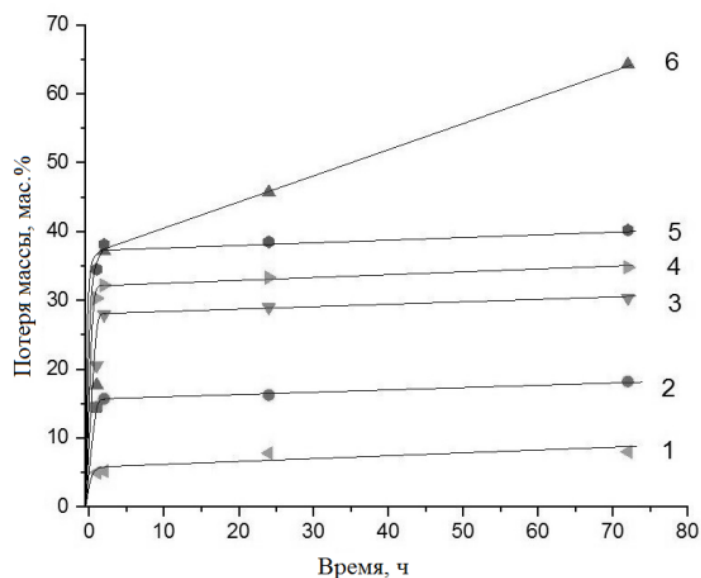
Время гидролиза при заданной температуре, ч		Потеря массы, %					
		ПЛА			ПГБ		
		С (HCl), моль/л					
		0,005	0,1	0,2	0,005	0,1	0,2
25 °С	1	10,4	6,5	6,8	3,0	1,8	3,1
	2	12,2	8,9	8,6	3,5	2,5	4,5
	24	14,2	10,5	10,1	4,4	3,6	5,4
	72	14,2	9,9	10,1	4,7	3,0	5,4
40 °С	1	10,0	8,4	8,6	0,7	2,4	2,0
	2	11,8	10,2	10,9	0,8	2,8	2,3
	24	13,0	12,3	13,3	1,0	3,6	3,1
	72	13,2	12,5	13,6	1,0	3,6	3,2
70 °С	1	8,5	7,5	7,9	1,4	1,6	0,7
	2	9,8	9,4	10,0	1,6	1,9	0,9
	24	11,5	11,7	12,9	2,0	2,5	1,6
	72	11,7	11,9	13,1	2,1	2,5	1,7

Из приведенных в таблице данных видно, что потеря массы при гидролизе ПЛА выше, чем у ПГБ, что связано с более высокой кристалличностью ПГБ. Максимальное значение потери массы было получено для образцов ПЛА, выдержанных в 0,005 М растворе HCl при 25 °С, и составило 14,2 %. В то же время при гидролизе ПГБ в 0,2 М растворе HCl при 25 °С максимальное значение потери массы составляло 5,4 %.



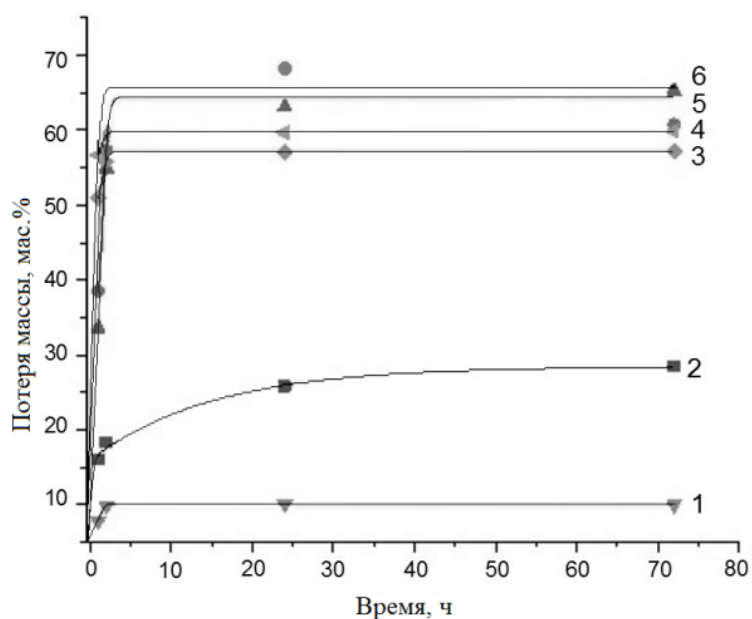
На основании полученных результатов можно сделать вывод, что скорость кислотного гидролиза исходных полиэфиров зависит от температуры, времени, а также от концентрации соляной кислоты.

Гидролиз двойных композиций на основе полиэфиров и хитозана в качестве сорбентов токсичных металлов из водных сред во многом также определяется их способностью к гидролитической или ферментативной деструкции. В этой связи был исследован гидролиз двойных композиций ПЛА-хитозан (50:50) мас. % и ПГБ-хитозан (50:50) мас. % в водных растворах соляной кислоты различной концентрации в интервале температур 25-70 °С. Полученные результаты представлены на рис. 4.7–4.9.

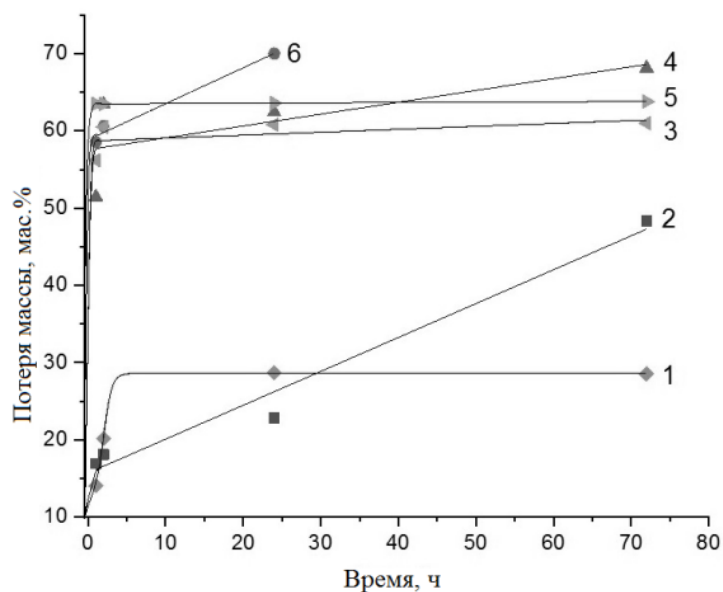


**Рис. 4.7.** Кинетические кривые потери массы двойных композиционных пленок

ПЛА-хитозан (50:50) мас. % и ПГБ-хитозан (50:50) мас. % в растворах HCl при 25 °C (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. 4.8.** Кинетические кривые потери массы двойных композиционных пленок ПЛА-хитозан (50:50) мас. % и ПГБ-хитозан (50:50) мас. % в растворах HCl при 40 °C (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. 4.9.** Кинетические кривые потери массы двойных композиционных пленок ПЛА-хитозан (50:50) мас. % и ПГБ-хитозан (50:50) мас. % в растворах HCl при 70 °C (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 рисунков, большинство кинетических кривых имеют два характерных диапазона. В начальный период происходит очень резкая потеря массы пленок, после чего, кривая выходит на плато. Исключение составляют образцы ПЛА-хитозан, экспонированные в крайне агрессивных средах, а именно при 70 °С и максимально высоких концентрациях HCl. Для таких систем вторая кинетическая стадия протекает с заметной скоростью, которая может быть описана линейной зависимостью.

Первая быстропротекающая стадия лимитируется диффузией низкомолекулярных полимерных фракций из хитозана. Вторая стадия, вероятно, связана с деструкцией полиэфигов ПГБ и ПЛА, которая в данных условиях происходит крайне медленно из-за их высокой кристалличности. Анализ кинетических кривых гидролиза в исследуемом диапазоне температур показывает, что ПГБ более устойчив к гидролизу, чем ПЛА.

Таким образом, гидролиз композиции ПЛА-хитозан (50:50) мас. % протекает более интенсивно, чем композиции ПГБ-хитозан (50:50) мас. %, что объясняется незначительным отличием в химическом строении обоих полиэфигов, обуславливающий различие их молекулярного гидрофильно-гидрофобного баланса.

Следует отметить, что при температуре 25 °С у композиций ПЛА-хитозан (50:50) мас. % и ПГБ-хитозан (50:50) мас. % увеличении кислотности растворов приводит к возрастанию потери массы. При этом характер кинетических кривых, за исключением композиции ПЛА-хитозан в 0,2 моль/л растворе HCl, остается неизменным. Однако в наиболее жестких условиях при 70 °С характер кинетической кривой потери массы композиции ПЛА-хитозан претерпевает заметные изменения по сравнению с композицией ПГБ-хитозан (табл 4.6).

**Табл. 4.6.** Влияние параметров гидролиза на потерю массы композиций  
ПЛА-хитозан (50:50) мас. % и ПГБ-хитозан (50:50) мас. %

Время гидролиза при заданной температуре, ч		Потеря массы, %					
		ПЛА-хитозан			ПГБ-хитозан		
		С (HCl), моль/л					
		0,005	0,1	0,2	0,005	0,1	0,2
25 °С	<b>1</b>	14,5	17,7	20,5	5,0	30,3	34,5
	<b>2</b>	15,7	37,2	27,9	5,2	32,2	38,1
	<b>24</b>	16,3	45,7	29,0	7,8	33,3	38,5
	<b>72</b>	18,2	64,3	30,3	8,0	34,8	40,2
40 °С	<b>1</b>	16,1	38,6	33,6	7,8	51,0	56,7
	<b>2</b>	18,3	57,3	54,9	9,9	55,8	59,4
	<b>24</b>	25,9	68,2	63,1	10,1	57,1	59,7
	<b>72</b>	28,5	60,8	65,3	10,0	57,2	59,9
70 °С	<b>1</b>	16,9	58,6	51,5	14,1	56,2	63,5
	<b>2</b>	18,1	60,6	63,4	20,2	60,5	63,5
	<b>24</b>	22,9	70,0	62,4	28,7	60,8	63,6
	<b>72</b>	48,4	50,3	68,1	28,5	61,0	63,8

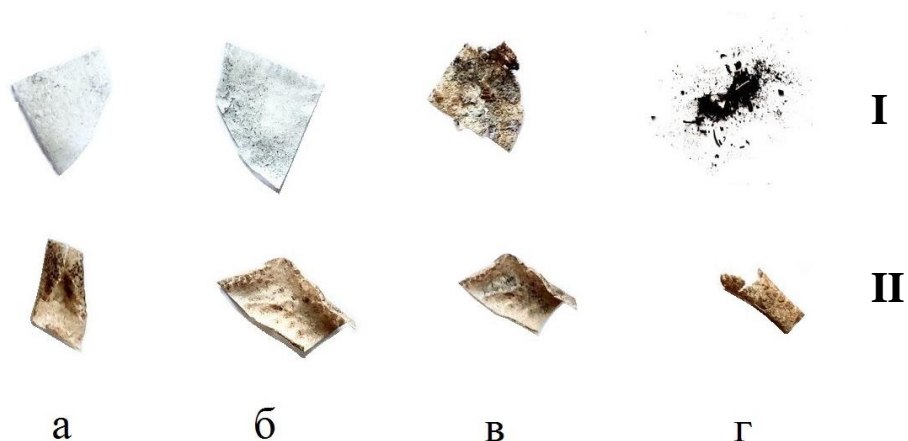
#### 4.6. Биодеструкция композиционных пленок ПЛА-хитозан и ПГБ-хитозан

Одной из важных характеристик пленок на основе полиэфигов и хитозана является их способность к биоразложению при экспонировании в почве.

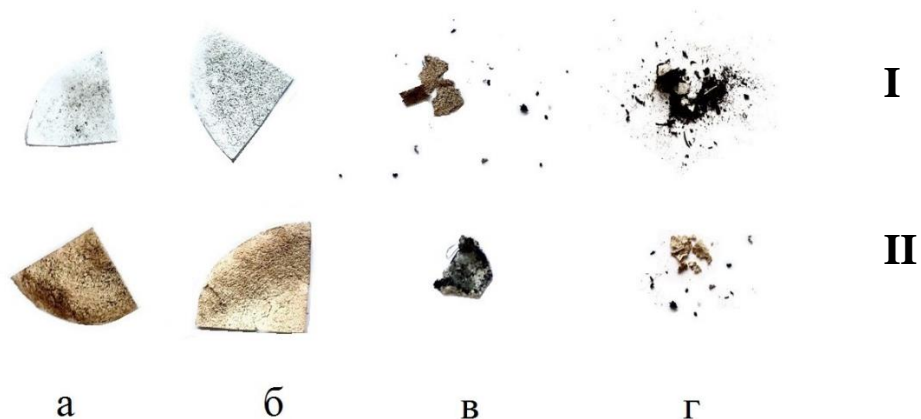
Было обнаружено, что после экспонирования исходных композиций в течение месяца масса композиции ПГБ-хитозан (50:50) мас. % увеличилась на 36,6 мас. %, а композиции ПЛА-хитозан (50:50) мас. % – на 19,8 мас. % соответственно. Наблюдаемый эффект может быть связан как со способностью хитозана поглощать воду из окружающей среды, так и с ростом микроорганизмов на поверхности пленок. Поскольку ПГБ более восприимчив к действию микроорганизмов, для него наблюдался наибольший прирост массы. В то же время для обеих композиций, содержащих сорбированные ионы железа, наблюдалось уменьшение массы

образцов примерно на 26 мас. % в течение месяца, что может быть связано с каталитическим эффектом ионов железа.

На рис. 4.10 и 4.11 представлены фотографии двойных пленочных композиций ПЛА-хитозан и ПГБ-хитозан с соотношением компонентов (50:50) мас. %, а также фотографии этих пленок, содержащих сорбированные ионы железа после экспонирования в почве в течение различного времени.



**Рис. 4.10.** 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

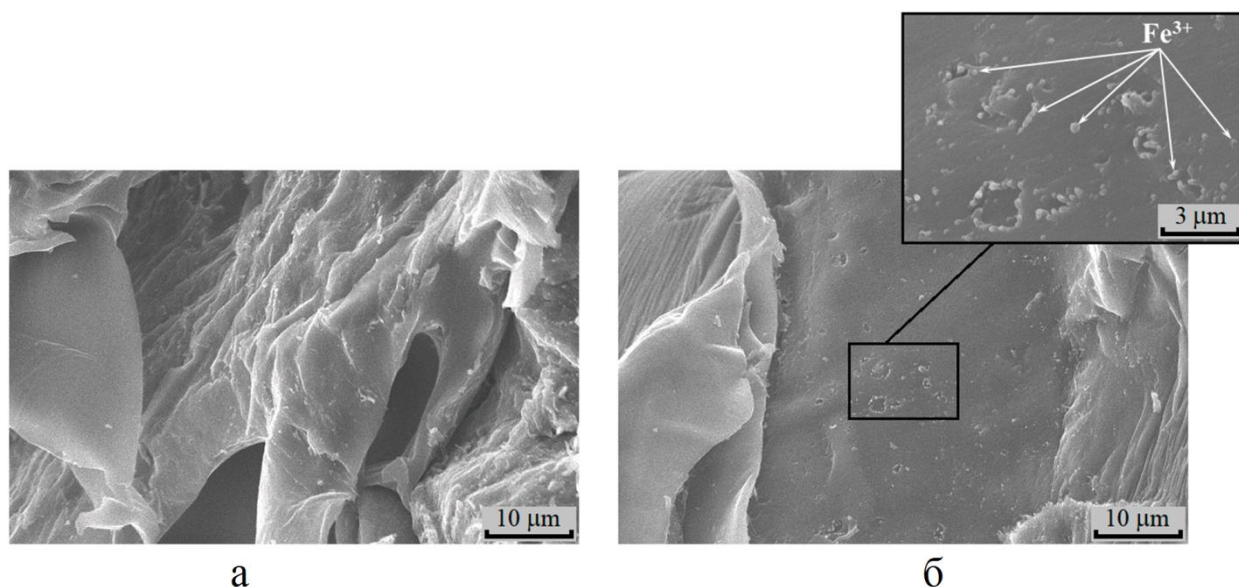


**Рис. 4.11.** Фотографии исходных пленок композиции ПГБ-хитозана (I) и пленок, содержащих сорбированные ионы железа (II), после экспонирования в почве в течение 2 (а), 4 (б), 7 (в) и 12 (г) недель

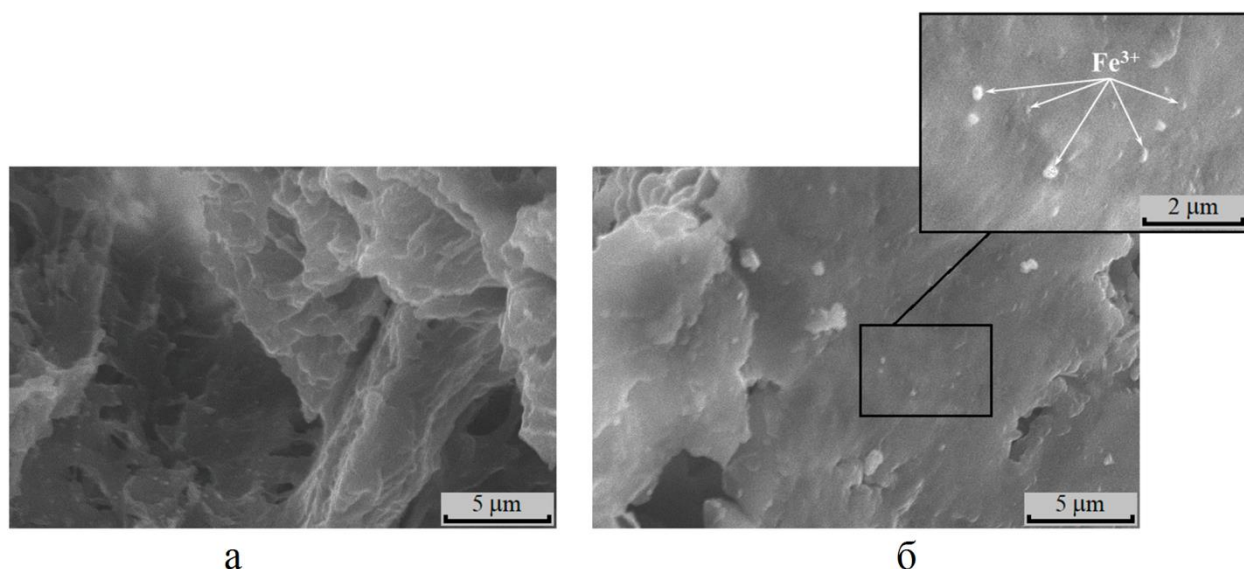
Как видно из фотографий, с увеличением времени экспозиции изменяется форма образцов, а также сорбция ионов железа приводит к изменению их цвета. Также необходимо отметить, что при длительном экспонировании (12 недель), в отличие от частичного разрушения пленок на основе ПЛА, пленки, содержащие ПГБ, разрушаются полностью (рис. 4.11), что подтверждает более интенсивный процесс биодеструкции в почве для композиции, содержащей ПГБ, по сравнению с пленками, содержащей ПЛА. В то же время видно, что пленки, в которых ионы железа отсутствуют, разрушаются легче, чем пленки, содержащие ионы железа, что, по-видимому, объясняется упрочнением полимерной структуры композиции в присутствии ионов металла.

#### 4.7. Морфология двойных композиций ПЛА-хитозан и ПГБ-хитозан

Морфология двойных композиций была исследована методом СЭМ. На рис. 4.12 и 4.13 приведены микрофотографии поперечных сколов пленок ПЛА-хитозан (50:50) мас. % и ПГБ-хитозан (50:50) мас. % соответственно. Как видно, поверхности поперечных сколов ПЛА и ПГБ несколько отличаются. Для ПЛА поверхность скола имеет более рельефный вид, в то время как поверхность ПГБ, полученного в тех же условиях, более гладкая.



**Рис. 4.12.** 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. 4.13.** СЭМ-микрофотографии исходных пленок композиции ПГБ-хитозан (а) и ПГБ-хитозан после сорбции ионов  $\text{Fe}^{3+}$  из 0,3 моль/л раствора  $\text{FeCl}_3$  (б)

Вследствие достаточно низкой совместимости полиэфиров и хитозана на микрофотографиях отчетливо видно присутствие двух фаз. Наиболее наглядно фазовое разделение наблюдается у образцов полимеров, содержащих сорбированные ионы  $\text{Fe}^{3+}$  (рис. 4.12 (б) и 4.13 (б)). Экспозиция образцов в водной среде  $\text{FeCl}_3$  приводит к уменьшению пористости хитозана и образованию участков с мелкими размерами пор. В отличие от ПЛА и ПГБ, набухание хитозана под действием воды приводит к образованию сглаженной поверхности, расположенной между ненабухающими полиэфирными фрагментами, что подтверждает вывод о том, что полиэферы выступают в роли сшивающих агентов, препятствующих деструкции и растворению хитозана.

## **ГЛАВА 5. Жидкофазный способ получения тройных пленочных композиций ПЛА-ПГБ-хитозан и исследование их свойств**

### **5.1. Метод получения композиций**

Как уже упоминалось ранее, получение композиций различного состава на основе ПЛА, ПГБ и хитозана связано с низкой стоимостью ПЛА, хорошей биоразлагаемостью ПГБ и высокой сорбционной способностью хитозана. В этой связи заключительная часть проведенных исследований посвящена созданию и изучению свойств тройной композиции ПЛА-ПГБ-хитозан, совмещающей вышеперечисленные свойства входящих в нее компонентов и предназначенной для сорбции ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  из водных растворов.

Тройные пленочные композиции ПЛА-ПГБ-хитозан при соотношении компонентов (25:25:50) мас. % получали способом, аналогичным использованному при создании двойных пленочных композиций ПЛА-хитозан и ПГБ-хитозан, а именно добавлением порошкового хитозана к растворам ПЛА и ПГБ в хлороформе. Для исследования сорбции ионов железа и хрома полученные тройные пленки помещали в водные растворы  $\text{FeCl}_3$  с концентрациями  $1 \times 10^{-2}$  моль/л и  $5 \times 10^{-3}$  моль/л, а также в водный раствор  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  с концентрацией  $1 \times 10^{-2}$  моль/л и выдерживали в растворах в течение определенного времени, как это описано в Экспериментальной части (стр. 53).

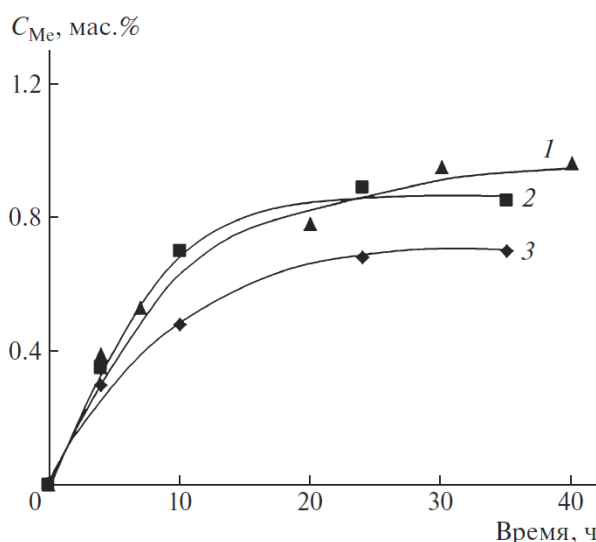
### **5.2. Абсорбция ионов $\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Cr}^{3+}$ композицией ПЛА-ПГБ-хитозан**

Кинетика сорбции ионов железа и хрома тройными композициями ПЛА-ПГБ-хитозан была изучена в [282, 283].

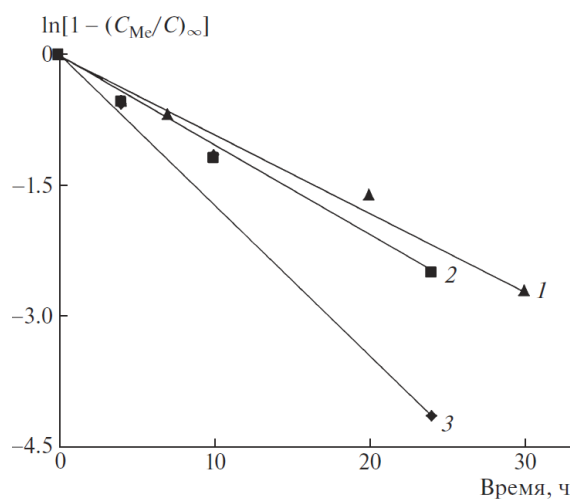
Кинетические кривые абсорбции ионов  $\text{Fe}^{3+}$  из растворов  $\text{FeCl}_3$  с концентрациями  $1 \times 10^{-2}$  моль/л и  $5 \times 10^{-3}$  моль/л и  $\text{Cr}^{3+}$  из раствора  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  с концентрацией  $1 \times 10^{-2}$  моль/л пленочной композицией ПЛА-ПГБ-хитозан с соотношением компонентов (25:25:50) мас. % представлены на рис. 5. 1.



Концентрация абсорбированных ионов в пленках ( $C_{Me}$ ) была определена методом рентгено-флуоресцентного анализа, как и в случае двойных композиций. Кинетические характеристики сорбции рассчитывались согласно уравнению псевдопервого порядка (см. Литературный обзор, стр. 42), использованному ранее для расчета кинетических параметров сорбции двойных композиций.



**Рис. 5.1.** Кинетические кривые абсорбции ионов  $Cr^{3+}$  (1) и  $Fe^{3+}$  (2, 3) композицией ПЛА–ПГБ–хитозан (25:25:50) мас. % (концентрация  $Cr_2(SO_4)_3$  -  $1 \times 10^{-2}$  моль/л (1);  $FeCl_3$  -  $1 \times 10^{-2}$  моль/л (2) и  $FeCl_3$  -  $5 \times 10^{-3}$  моль/л (3))



**Рис. 5.2.** Кинетические кривые абсорбции ионов  $Cr^{3+}$  (1) и  $Fe^{3+}$  (2, 3) композицией ПЛА–ПГБ–хитозан (25:25:50) мас. % в полулогарифмических координатах первого порядка (концентрация  $Cr_2(SO_4)_3$  -  $1 \times 10^{-2}$  моль/л (1);  $FeCl_3$  -  $1 \times 10^{-2}$  моль/л (2) и  $FeCl_3$  -  $5 \times 10^{-3}$  моль/л (3))

Как видно из кривых, приведенных на рис. 5.1, абсорбция ионов металлов монотонно возрастает до предельных значений, при этом для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  максимальная величина абсорбции зависит от их содержания в растворе ( $1 \times 10^{-2}$  и  $5 \times 10^{-3}$  моль/л) и возрастает с увеличением концентрации соли.

Полученные результаты, приведенные на рис. 5.2, хорошо аппроксимируются в полулогарифмических координатах согласно уравнению:

$$\ln[1 - C_{Me}/C_{\infty}] = -k_a t \quad (14)$$

Кинетические параметры абсорбции, рассчитанные из уравнения (14) с помощью специальной программы линейной аппроксимации экспериментальных точек "Origin 2018" ( $R^2$ ), представлены в табл. 5.1.

**Табл. 5.1.** Кинетические параметры абсорбции ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  композицией ПЛА–ПГБ–хитозан

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

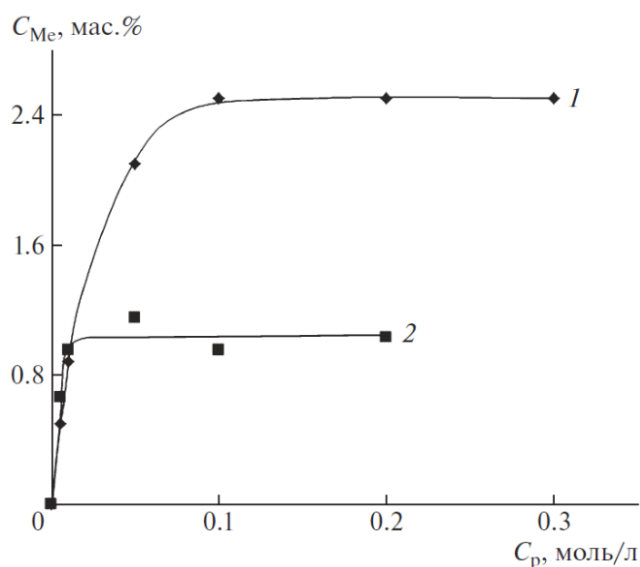
Из приведенных данных видно, что коэффициент корреляции  $R^2$  линейной регрессии уравнения (14) имеет высокие значения, что подтверждает хорошее согласие между кинетической моделью и экспериментальными данными. Слабая зависимость предельных значений сорбции от времени, по-видимому, связана с высокой степенью гидратации ионов металлов. Равновесная концентрация  $C_{\infty}$  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, в связи с чем константа скорости абсорбции  $k_a$  ионов хрома ниже, чем константа скорости абсорбции  $k_a$  ионов железа. Наблюдаемое при этом двукратное уменьшение константы скорости

с ростом концентрации железа в растворе может быть связано с изменением гидратной оболочки ионов.

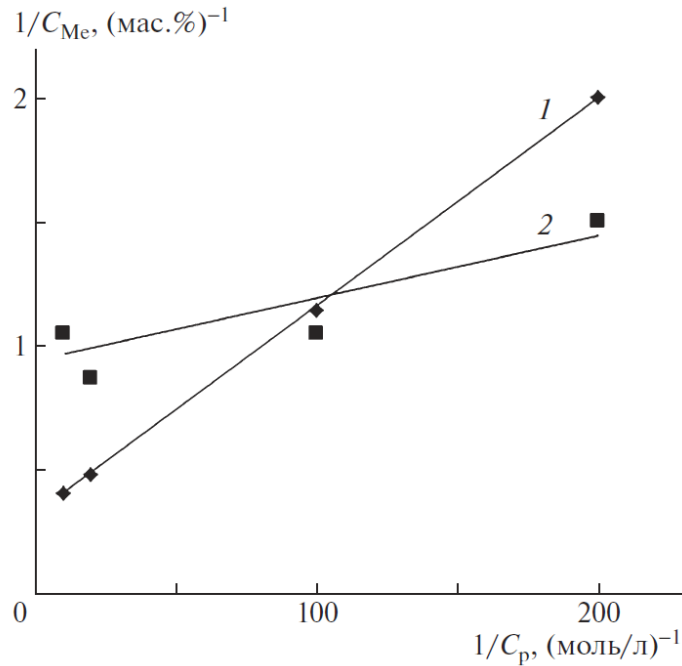
Анализ характера кинетических кривых абсорбции ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  тройной композицией ПЛА–ПГБ–хитозан позволяет сделать вывод о механизме процесса, согласно которому абсорбция ионов функциональными группами хитозана протекает в кинетическом, а не в диффузионном режиме. Абсорбция хорошо описывается уравнением первого порядка, что дает возможность рассчитать ее как кинетические ( $k_a$ ), так и равновесные ( $C_\infty$ ) параметры.

В литературном обзоре упоминалось, что описание абсорбции тяжелых металлов хитозаном наиболее часто проводится с использованием моделей типа Ленгмюра или Фрейндлиха. В нейтральной или слабокислой средах взаимодействие между абсорбируемыми ионами железа и хрома и молекулами хитозана может включать в себя электростатическое взаимодействие, комплексообразование и хелатную иммобилизацию поливалентного иона функциональными группами хитозана.

Измерения сорбции проводились в растворах с концентрациями ионов железа и хрома равными 0,05, 0,1 и 0,3 моль/л, что соответствует их концентрациям в сточных водах, и значениям  $\text{pH} \sim 6$ , предотвращающим растворение хитозана.



**Рис. 5.3.** Изотермы равновесной абсорбции ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (1) и  $\text{Cr}^{3+}$  (2) композицией ПЛА–ПГБ–хитозан (25:25:50) мас. %



**Рис. 5.4.** Изотермы абсорбции ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (1) и  $\text{Cr}^{3+}$  (2) композицией ПЛА–ПГБ–хитозан (25:25:50) мас. % в обратных координатах уравнения Ленгмюра

Приведенные на рис. 5.3 изотермы абсорбции ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  при 25 °С показывают, что 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.

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

$$C_{Me} = C_{Me}^0 K_L C_p / (1 + K_L C_p), \quad (15)$$

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

$$1/C_{Me} = 1/C_{Me}^0 + 1/(C_{Me}^0 K_L C_p) \quad (16)$$

С помощью преобразованного уравнения Ленгмюра (16) были рассчитаны абсорбционные характеристики (рис. 5.4), и продемонстрировано хорошее

соответствие между экспериментальными результатами и модельным расчетом, что подтверждается высокими значениями коэффициентов корреляции ( $R^2$ ) равными 0.9677 для иона  $\text{Cr}^{3+}$  и 0.9980 для иона  $\text{Fe}^{3+}$ :

Использование линейной регрессии позволяет рассчитать характеристические параметры абсорбции ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  тройной композицией ПЛА–ПГБ–хитозан (табл. 5.2).

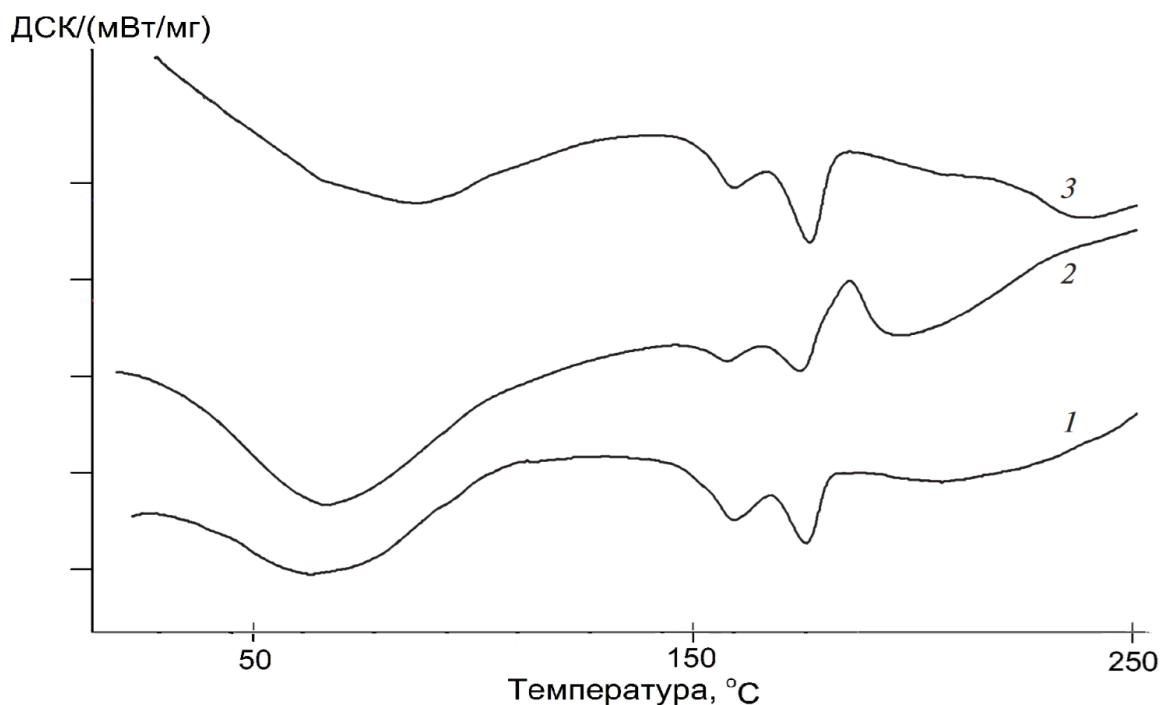
**Табл. 5.2.** Характеристики равновесной абсорбции ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  композицией ПГБ–ПЛА–хитозан с соотношением компонентов (25:25:50) мас. %

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

### 5.3. Теплофизические характеристики композиции ПЛА-ПГБ-хитозан

Исследование термического поведения ПГБ, ПЛА, хитозана и их композиции проводилось методами ДСК и ТГА (см. Глава 4, раздел 4).

На рис. 5.5 приведены ДСК-кривые композиции ПЛА-ПГБ-хитозан (25:25:50) мас. % (кривая 1), а также этой композиции, содержащей сорбированные ионы железа (кривая 2) и хрома (кривая 3), в температурном интервале 40–250 °С.



**Рис. 5.5.** ДСК-кривые композиции ПЛА–ПГБ–хитозан (25:25:50) мас. % (1) и той же композиции, содержащей сорбированные ионы железа (2) и хрома (3)

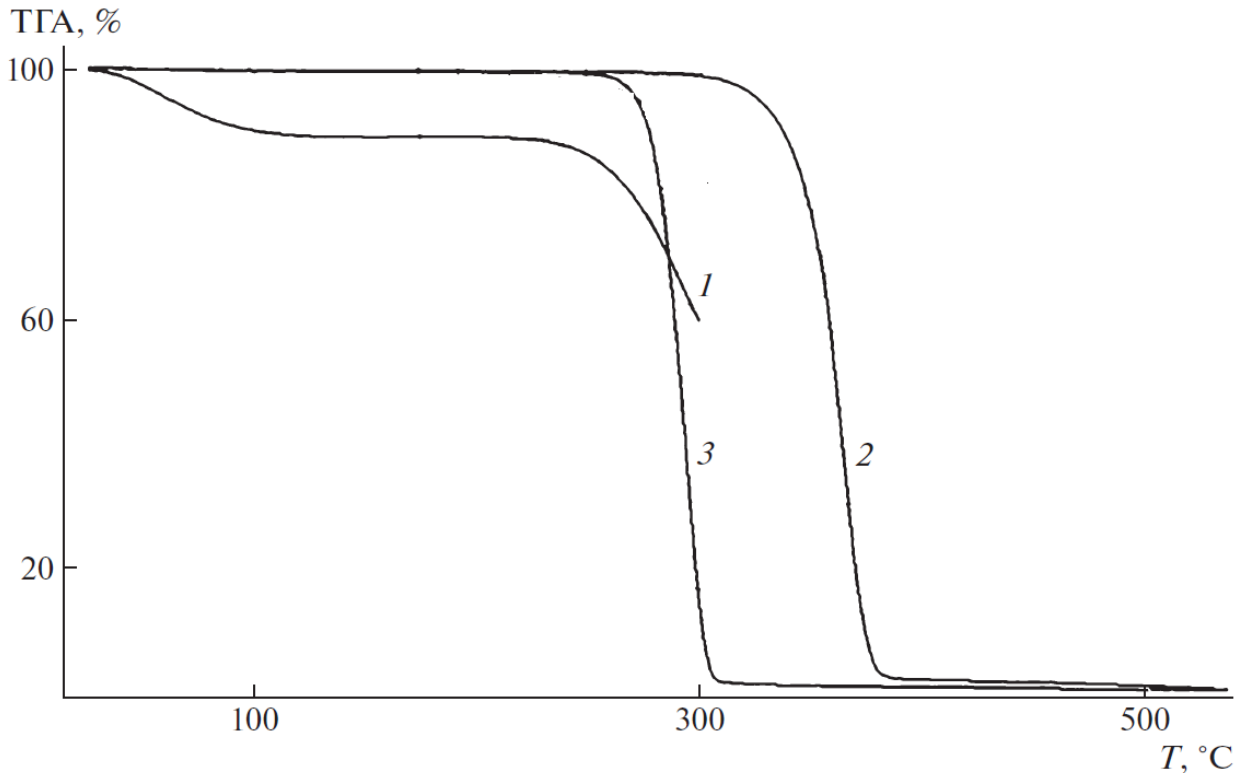
Как видно из рисунка, у тройной композиции максимумы эндотерм плавления по сравнению с исходными полиэфирами практически не смещены, однако пик холодной кристаллизации ПЛА отсутствует, что, вероятно, связано с присутствием хитозана, который препятствует холодной кристаллизации ПЛА, или же пик холодной кристаллизации ПЛА перекрывается широким эндотермическим пиком хитозана.

Важно отметить, что при этом одновременно происходит значительное снижение кристалличности обоих полиэфиров (табл. 5.3), т. е., по-видимому, присутствие ионов железа и хрома в растворе затрудняет процесс их кристаллизации.

При рассмотрении кривых ДСК композиций, содержащих абсорбированные ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  (рис. 5.6), отчетливо видно изменение формы пика хитозана, что, очевидно, связано с их сорбцией функциональными группами хитозана. Действительно, если в исходных тройных композициях форма характеристического пика определяется количеством связанной воды, то в

присутствие ионов железа и хрома очевидно устанавливается равновесие между сорбированной водой и ионами металлов, влияющими на конечную форму пика хитозана.

Начальная температура разложения  $T_{н.р.}$  исходных полимеров и их композиций была определена методом ТГА по пересечению касательных кривых потери массы в точке их перегиба (рис. 5.6, 5.7).



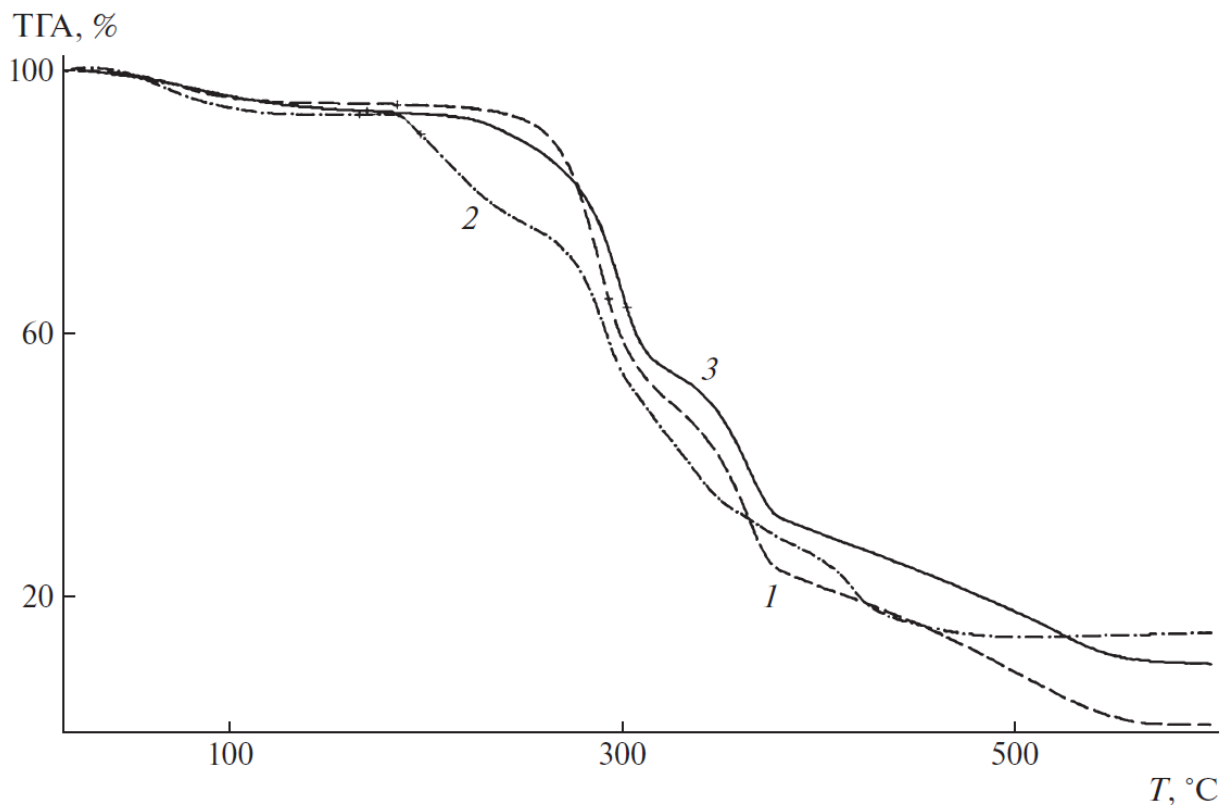
**Рис. 5.6.** Кривые ТГА хитозана (1), ПЛА (2) и ПГБ (3)

Из данных ТГА (рис. 5.6.) видно, что в температурной области до 200 °C у полиэфиров ПГБ и ПЛА потери массы не наблюдается и, следовательно, при этих температурах они являются термостабильными полимерами. Однако для хитозана в температурном интервале 50–75 °C происходит потеря массы, равная примерно 11 %.

Совокупность данных, полученных методами ДСК и ТГА при исследовании термического поведения хитозана, позволяет предположить, что указанные переходы связаны с перераспределением водородных связей и испарением воды из образца. Являясь гидрофильным полимером, полисахарид хитозан обладает

высоким сродством к молекулам воды и прочно удерживает их путем образования системы водородных связей с участием  $\text{OH-}$  и  $\text{NH}_2-$  групп. В процессе нагревания образца водородные связи разрушаются, и происходит выделение воды с соответствующей потерей массы и изменением энтальпии в результате отрицательного вклада энтальпии испарения. Ширина и положение максимума определяются соотношением  $\text{OH-}$  и  $\text{NH}_2-$  групп хитозана, т. е. зависят от степени дезацетилирования.

Значения температур разложения хитозана, ПГБ и ПЛА составляют 261, 280 и 346 °С соответственно (рис. 5.7). Начальная температура потери массы композиции ПЛА–ПГБ–хитозан (25:25:50) мас. % равняется 273 °С, т. е. ниже температур разложения полиэфигов ПГБ и ПЛА, вследствие чего в композициях с большим содержанием хитозана изменение начальной температуры разложения проявляется более заметно.



**Рис. 5.7.** ТГА-кривые композиции ПЛА–ПГБ–хитозан (25:25:50) мас. % (1) и этой же композиции, содержащей сорбированные ионы железа (2) и хрома (3)



Присутствие абсорбированных ионов железа в отличие от ионов хрома приводит к более заметному снижению начального значения температуры разложения композиции, что, по-видимому, объясняется различным влиянием этих металлов на протекание процессов термодеструкции (рис. 5.7.)

Полученные вышеописанные термические характеристики исходных полимеров, их композиций и композиций, содержащих сорбированные ионы  $Fe^{3+}$  и  $Cr^{3+}$ :  $T_{ст}$  – температура стеклования;  $T_{х.к}$  – температура холодной кристаллизации;  $T_{пл}$  – температура плавления,  $T_{н.р.}$  – температура начала разложения; и рассчитанные из них  $\Delta H_{пл}$  – энтальпия плавления и  $\chi$  – степень кристалличности приведены в табл. 5.3.

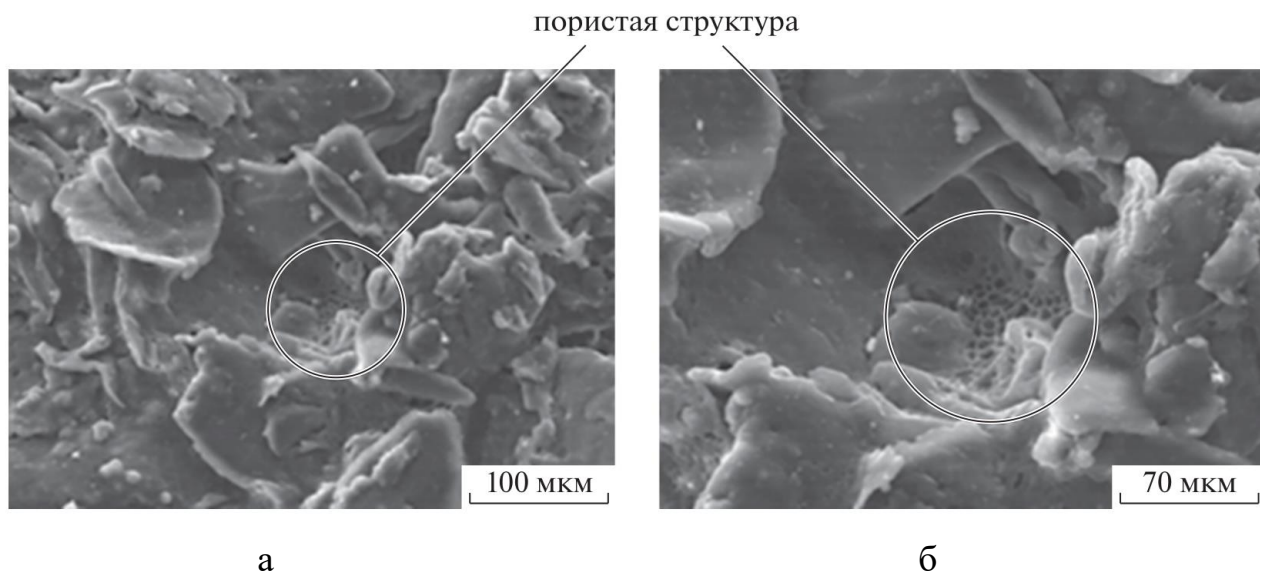
**Табл. 5.3.** Термические характеристики хитозана, ПЛА, ПГБ и их композиций

Состав композиций, мас. %	Пик выделения воды, °С	$T_c$ , °С ПЛА	$T_{хк}$ , °С ПЛА	$T_{пл}$ , °С		ПЛА/ПГБ		$T_{н.р.}$ , °С
				ПЛА	ПГБ	$\Delta H_{пл}$ , Дж/г	$\chi$ , %	
Хитозан	67.0	-	-	-	-	-	-	261
ПЛА (гранулы)	-	66	75.0	161	-	28	30	346
ПГБ	-	-	-	-	177	80	55	280
ПЛА-ПГБ-хитозан (25:25:50)	63.0	-	-	159	176	6/7	25/19	268
ПЛА-ПГБ-хитозан (25:25:50) мас.% + $Fe^{3+}$	66.5	-	-	158	174	3/11	12/30	186
ПЛА-ПГБ-хитозан (25:25:50) мас.% + $Cr^{3+}$	87.0	-	-	159	177	3/8	12/22	273

Как видно из таблицы, кристалличность ( $\chi$ ) ПЛА и ПГБ, содержащих сорбированные ионы металлов, ниже, чем их исходная кристалличность, что облегчает последующую сорбцию ими ионов железа и хрома.

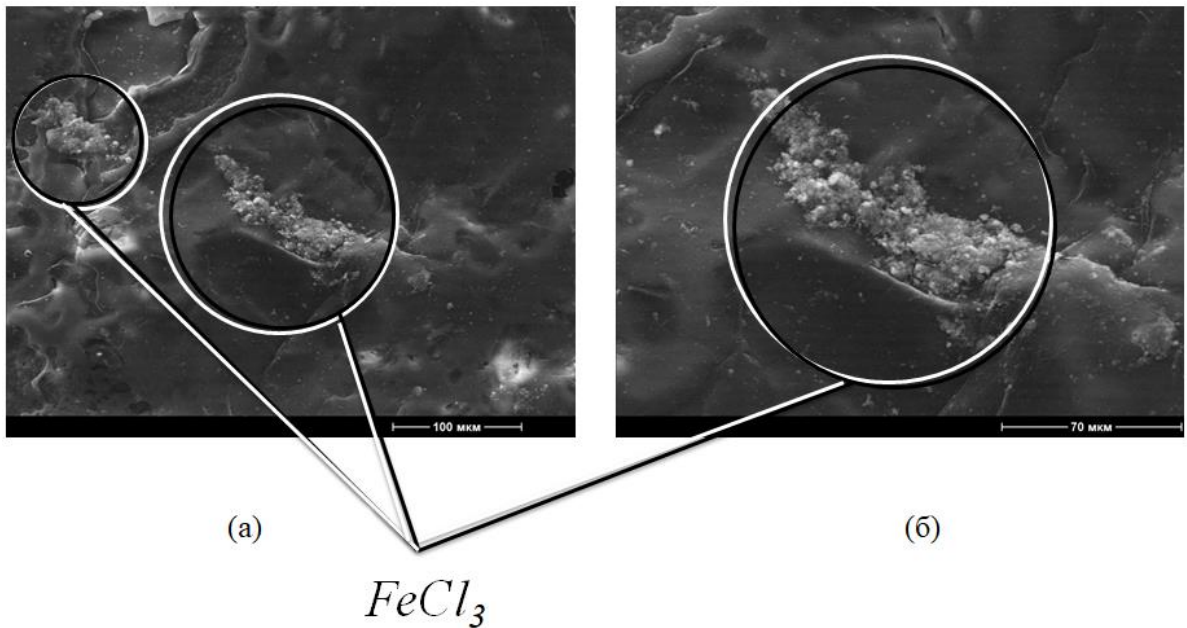
#### 5.4. Морфология композиций ПЛА-ПГБ-хитозан

Морфология полученных композиций была исследована с использованием метода СЭМ. На рис. 5.8 представлены микрофотографии поперечных сколов исходной пленочной композиции ПЛА–ПГБ–хитозан (25:25:50) мас. % при различных увеличениях.



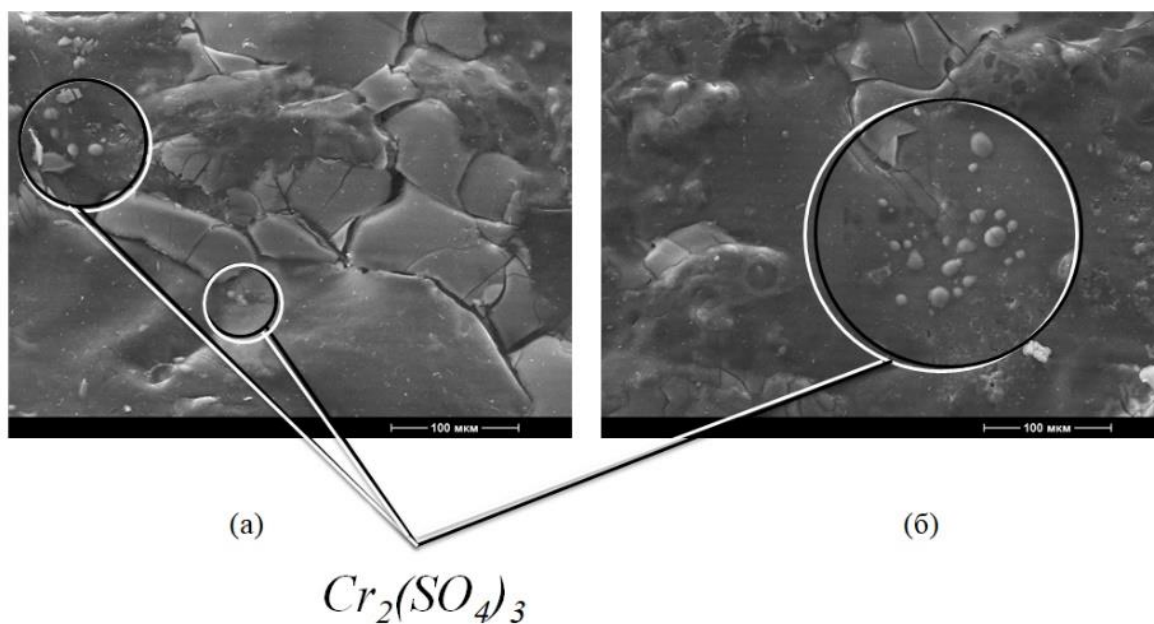
**Рис. 5.8.** СЭМ-микрофотографии поверхности сколов пленок композиции ПЛА–ПГБ–хитозан (25:25:50) мас. % при различных увеличениях ( $\times 100$  мкм) (а) и ( $\times 70$  мкм) (б)

При больших увеличениях (рис. 5.8 (б)) отчетливо видны волокна ПЛА и ПГБ и мелкопористая структура хитозана, представляющие собой отдельные фазы. Именно благодаря пористой структуре хитозана, происходит абсорбция металлов из водных растворов, в то время как полиэфиры обеспечивают механическую прочность абсорбентов.



**Рис. 5.9.** СЭМ-микрофотографии поверхности сколов пленок композиции ПЛА–ПГБ–хитозан (25:25:50) мас. % после абсорбции ионов  $Fe^{3+}$  из 0.3 моль/л раствора  $FeCl_3$  при различных увеличениях (масштаб  $\times 100$  мкм (а) и  $\times 70$  мкм (б))

На рис. 5.9 представлены микрофотографии композиций ПЛА–ПГБ–хитозан, содержащие соли железа, абсорбированные из 0.3 моль/л раствора  $FeCl_3$  при различных увеличениях. Видно, что абсорбция приводит к сглаживанию поверхности сколов и исчезновению пористости хитозана, которая отчетливо наблюдалась у исходной композиции. Вместе с тем в области высоких концентраций соли  $Fe^{3+}$ , превышающих их термодинамическую растворимость, образуется самостоятельная фаза хлорного железа, имеющая вид мелкодисперсных частиц.



**Рис. 5.10.** 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))

При небольших увеличениях подобная картина снижения рельефности наблюдается и для поверхности сколов смесевых пленок после их экспозиции в 0.3 моль/л растворе сернокислого хрома (рис. 5.10). Однако, как и в случае соли железа, при высоких концентрациях соли  $Cr^{3+}$ , превышающих их термодинамическую растворимость, образуется фаза  $Cr_2(SO_4)_3$ , имеющая вид отдельных сферических частиц с широким распределением по размеру и максимальным диаметром 10 мкм.

Следовательно, абсорбция ионов металлов, происходящая при экспонировании тройной композиции ПЛА–ПГБ–хитозан в концентрированных водных растворах исследуемых электролитов, приводит к заметным морфологическим изменениям полимерной поверхности скола, а также в области высоких значений концентрации к формированию фазы электролитов в виде дисперсных частиц, форма и распределение которых зависят от их природы. Так для соли  $Cr_2(SO_4)_3$  эти частицы имеют сфероподобный вид и пространственно

отделены друг от друга, тогда как соли  $\text{FeCl}_3$  образуют мелкодисперсную фазу, в которой все частицы контактируют друг с другом.

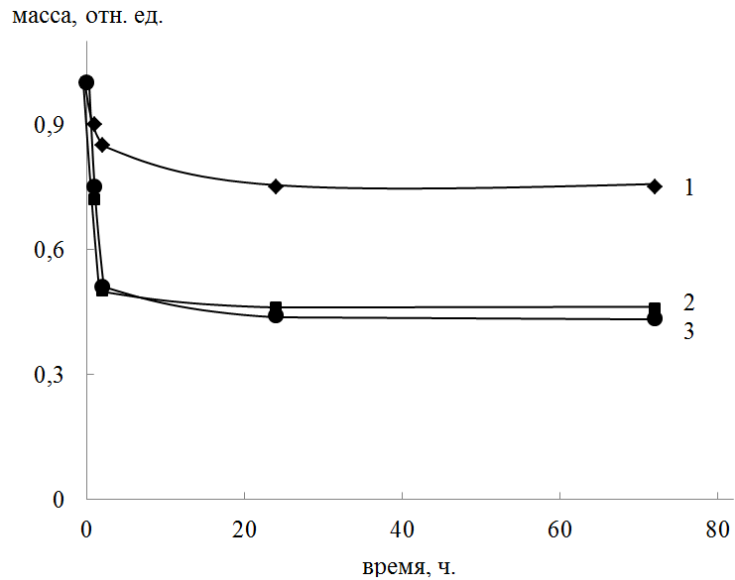
Таким образом, абсорбция ионов тяжелых металлов композицией ПЛА–ПГБ–хитозан вследствие ее неоднородной структуры представляет собой сложный процесс, сопровождающийся структурной перестройкой полимерной матрицы, связанной с набуханием гидрофильного компонента хитозана в водной среде и гетерогенным распределением абсорбируемых ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  в матрице и на поверхности композита.

### **5.5. Гидролиз полимерных композиций ПЛА-ПГБ-хитозан**

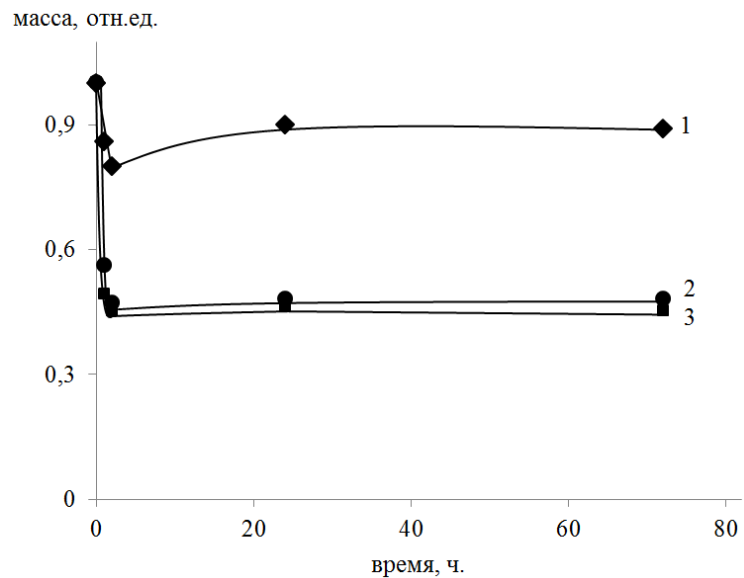
Ранее в литературном обзоре уже упоминалось, что в процессе эксплуатации изделия на основе полиэфиров подвергаются влиянию таких агрессивных факторов как гидролиз, окисление, озонлиз, ультрафиолетовое излучение, а также воздействию многочисленных микроорганизмов, которые могут протекать одновременно или последовательно в зависимости от климатических особенностей окружающей среды. Изучение особенностей гидролиза тройных полимерных пленочных композиций было исследовано в работе [284], в то время как воздействия УФ-облучения на полиэфиры ПЛА и ПГБ было рассмотрено в [281].

В этой связи гидролитическая деструкция тройной композиции ПЛА-ПГБ-хитозан (25:25:50) мас. % в растворах соляной кислоты различной концентрации была исследована в зависимости от времени и температуры проведения процесса.

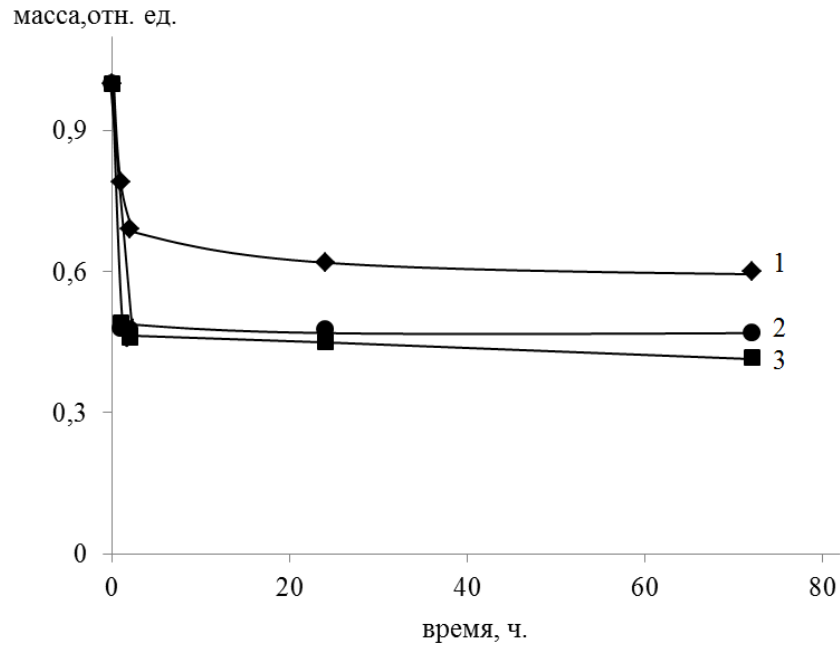
На рис. 5.11–5.13 представлены кривые потери массы пленок ПЛА-ПГБ-хитозан при гидролизе в растворах  $\text{HCl}$  различной концентрации в температурном диапазоне 25–70 °С.



**Рис. 5.11.** Кинетические кривые потери массы тройных композиционных пленок ПЛА-ПГБ-хитозан (25:25:50) мас. % в растворах HCl различной концентрации: 0,005 М (1), 0,1 М (2), 0,2 М (3) моль/л при 25 °С



**Рис. 5.12.** Кинетические кривые потери массы тройных композиционных пленок ПЛА-ПГБ-хитозан (25:25:50) мас. % в растворах HCl различной концентрации: 0,005 М (1), 0,1 М (2), 0,2 М (2) моль/л при 40 °С



**Рис. 5.13.** Кинетические кривые потери массы тройных композиционных пленок ПЛА-ПГБ-хитозан (25:25:50) мас. % в растворах HCl различной концентрации: 0,005 М (1), 0,1 М (2), 0,2 М (2) моль/л при 70 °С

Из приведенных данных видно, что наиболее интенсивно гидролиз протекает в 0,2 М растворе HCl, где потеря массы через 72 ч. достигает максимального значения.

Количественные характеристики гидролиза пленок исходных полиэфиров и их композиции с хитозаном приведены в табл. 5.4.

**Табл. 5.4.** Влияние параметров гидролиза на потерю массы пленочной композиции ПЛА-ПГБ-хитозан (25:25:50) мас. %

Температура, °С	Время (час)	Концентрация HCl, моль/л		
		0,005	0,1	0,2
		Потеря массы, %		
25	1	10,5	28,2	25,5
	2	15,3	50,4	54,2
	24	25,1	53,5	56,3
	72	25,4	54,2	56,6
40	1	14,4	51,0	44,2
	2	19,8	55,2	52,8
	24	10,5	54,4	51,8
	72	9,8	54,9	52,3
70	1	21,3	51,2	51,8
	2	31,2	54,0	52,1
	24	38,2	54,5	52,4
	72	22,0	58,2	51,2

Как видно из таблицы, потеря массы тройной композицией происходит, главным образом, за счет растворения хитозана в кислых средах. Однако в общем случае максимальная потеря массы композиции возрастает с увеличением содержания в ней хитозана, так как присутствие полиэфиров затрудняет процесс полного вымывания хитозана из композиции.

Процесс гидролитической деструкции сопровождается заметным изменением внешнего вида образцов. На рис. 5.14 приведены фотографии исходного пленочного образца и образцов после гидролитической деструкции в растворах различной концентрации HCl в течение 72 ч.





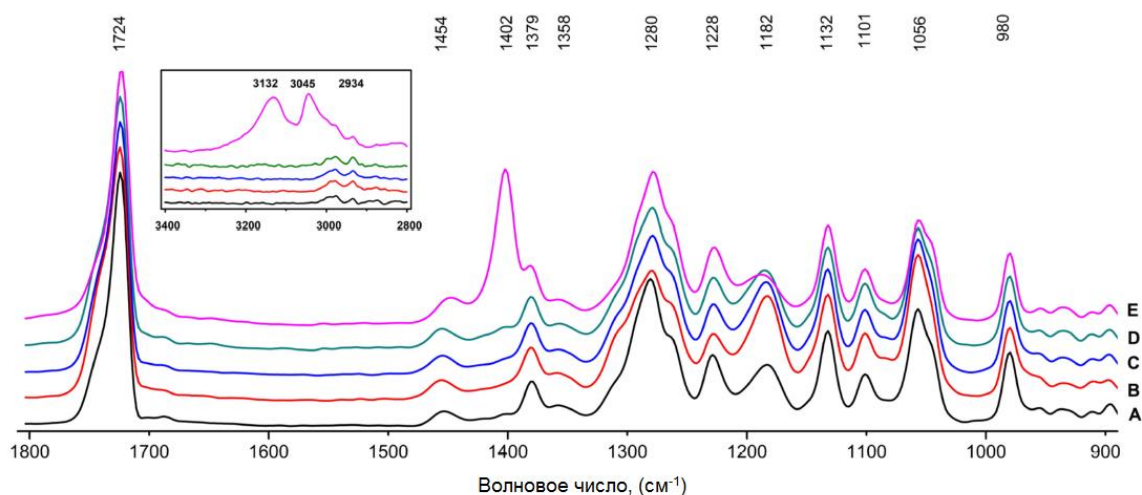
**Рис. 5.14.** Образцы пленок композиции ПЛА-ПГБ-хитозан (25:25:50) мас. % до и после кислотного гидролиза в растворах HCl различной концентрации: 0,005 (1), 0,1 (2), 0,2 (3) моль/л

Из рисунка видно, что изменение концентрации HCl влияет на цвет пленок. Пленки, находившиеся в 0,1 М и 0,2 М растворах HCl, изменили свой цвет с желтоватого на белый, что свидетельствует о полном растворении хитозана. Образец, выдержанный в 0,005 М растворе HCl, частично поменял свой цвет, однако подвергся деформации в большей степени. При этом на всех пленках отчетливо видно возникновение микротрещин, характеризующих изменение поверхности и приводящих в дальнейшем к необратимому разрушению материала.

### **5.6. Исследование воздействия УФ-излучения на полиэфиры ПГБ и ПЛА методом ИК-спектроскопии**

Химическая структура ПЛА и ПГБ, подвергнутых УФ-облучению в течение 2, 5, 24 и 144 ч. была изучена методом ИК-Фурье спектроскопии.

На рис. 5.15 приведены ИК-спектры ПГБ после воздействия УФ-облучения. Как видно из рисунка, в процессе облучения в ИК-спектре ПГБ происходят значительные изменения. Так уже после 2 ч. облучения наблюдается изменение форм полос, связанных с валентными колебаниями сложноэфирной группы C-O-C ( $1280 \text{ см}^{-1}$ ) и асимметричными колебаниями C-O-C ( $1332 \text{ см}^{-1}$ ).

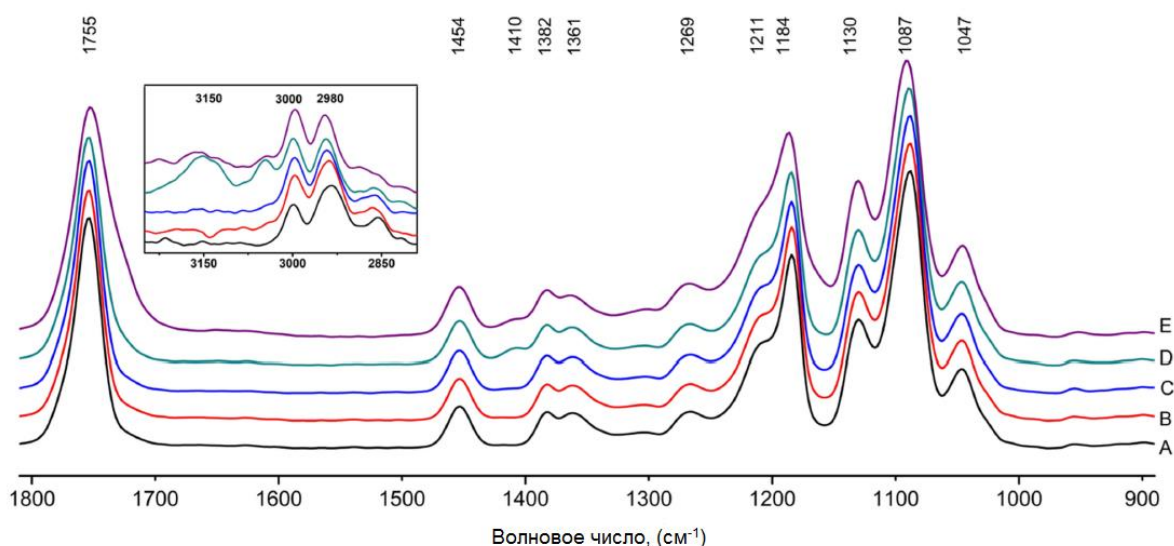


**Рис. 5.15.** ИК-Фурье спектры пленок ПГБ до (А) и после воздействия УФ-облучения в течение 2 (В), 5 (С), 24 (D) и 144 (Е) часов

Вместе с тем также видно изменение формы полосы  $1724\text{ см}^{-1}$ , относящейся к карбонильной группе ( $\text{C}=\text{O}$ ) и появлению дополнительного пика  $1745\text{ см}^{-1}$ , указывающего на появление группы  $\text{C}=\text{O}$ . Полоса, ассоциированная с валентными колебаниями связи  $\text{C}-\text{C}$  ( $980\text{ см}^{-1}$ ) в кристаллических участках, остается практически неизменной. Вместе с тем отсутствуют полосы, находящиеся на  $1379$  и  $1358\text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют валентным и деформационным колебаниям группы  $\text{CH}_3$ . Полоса при  $1447\text{ см}^{-1}$ , асимметричных деформационных колебаний группы  $\text{CH}_3$ , сдвинута на  $6\text{ см}^{-1}$  от исходного значения  $1453$  ( $1454$ )  $\text{см}^{-1}$ , характерного для исходного ПГБ. Наибольшие изменения наблюдаются в образцах после 144 ч. УФ-облучения, что выражается в появлении полосы при  $1402\text{ см}^{-1}$  и двух широких полос при  $3132\text{ см}^{-1}$  и  $3045\text{ см}^{-1}$  (рис. 5.15). Эти три полосы относятся к валентным колебаниям  $-\text{OH}$  карбоксильной группы и демонстрируют относительное уширение и уменьшение интенсивности полосы при  $1182\text{ см}^{-1}$ , связанной с колебаниями  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  в аморфной области полимера после 144 ч. УФ-облучения ПГБ.

Таким образом, можно предположить, что процесс фотодegradации ПГБ (рис. 5.15 (б)) затрагивает, в основном, аморфную фазу полимера, а спектральная область ( $1000\text{--}800\text{ см}^{-1}$ ), характеризующая кристаллическую фазу, остается практически неизменной.

На рис. 5.16 представлены ИК-спектры ПЛА, подвергнутого УФ-облучению. Как видно из рисунка, наиболее значительные изменения в спектре ПЛА наблюдаются в области 1225–1170  $\text{см}^{-1}$ . Этот диапазон является смешанным и определяется двумя полосами с максимумами при 1211 и 1184  $\text{см}^{-1}$ , связанными с валентными асимметричными колебаниями группы С-СО-О и деформационными колебаниями  $\text{СН}_3$ . С увеличением длительности времени УФ-облучения происходит их уширение, что свидетельствует об изменении структурных особенностей данного фрагмента. Полосы при 1087 и 1047  $\text{см}^{-1}$  относятся к валентным симметричным колебаниям групп С-О-С и валентным колебаниям С- $\text{СН}_3$ , соответственно. Полоса 1269  $\text{см}^{-1}$ , является смешанной, и состоит из деформационных колебаний связи СН и асимметричных валентных колебаний связи С-СО-С.

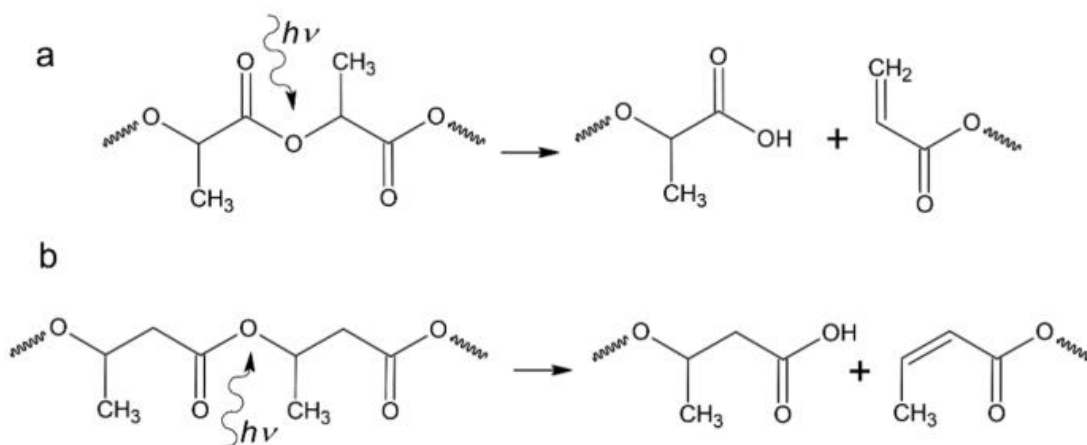


**Рис. 5.16.** ИК-Фурье спектры пленок ПЛА до (А) и после УФ-облучения в течение 2 (В), 5 (С), 24, (D) и 144 (Е) часов

Полоса, наблюдаемая при 1130  $\text{см}^{-1}$ , соответствует асимметричным колебаниям маятникового типа, связанным с группой  $\text{СН}_3$ . В то же время, асимметричные деформационные колебания группы  $\text{СН}_3$  проявляются около 1454  $\text{см}^{-1}$  в виде ярко выраженной интенсивной полосы. Полоса на 1382  $\text{см}^{-1}$  отражает симметричные валентные колебания группы  $\text{СН}_3$ , а полоса, находящаяся на 1361  $\text{см}^{-1}$ , характеризуется как смешанная и включает деформационные и

асимметричные валентные колебания СН в группе СН<sub>3</sub>. По истечении 24 часов после УФ-облучения в спектре ПЛА возникают новые линии на частотах 1410 см<sup>-1</sup> и 3150 см<sup>-1</sup> (рис. 5.16). Эти линии, как и в случае с ПГБ (рис. 5.15), можно интерпретировать как колебания -ОН, относящиеся к карбоксильной группе. В то же время наблюдаются изменения в области 1753 см<sup>-1</sup>, которая связана с деформационными колебаниями группы С=О; здесь происходит ее расширение и возникновение плеча на 1724 см<sup>-1</sup>. Это указывает на образование свободной карбоксильной группы, вызванное разрушением сложноэфирной группы под воздействием УФ-излучения.

Таким образом, сравнительный анализ ИК-спектров ПЛА и ПГБ позволяет заключить, что под воздействием УФ-излучения происходит разрушение сложноэфирных групп. Это проявляется в возникновении интенсивных полос, указывающих на формирование новых структурных элементов. На основе этих данных формальный механизм деструкции ПГБ и ПЛА под действием ультрафиолетового излучения может быть представлен следующей схемой (рис. 5.17).



**Рис. 5.17.** Схема деструкции ПЛА (а) и ПГБ (б) под действием УФ-излучения

Образующиеся свободные карбоксильные группы и ненасыщенная связь в  $\alpha$ -положении к сложноэфирным группам приводят 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-гидроксibuтирата) 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 ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Almeshal I. et al. Use of recycled plastic as fine aggregate in cementitious composites: A review // *Construction and Building Materials*. – 2020. – V. 253. – P. 119146.
2. Frias J. P. G. L., Nash R. Microplastics: Finding a consensus on the definition // *Marine pollution bulletin*. – 2019. – V. 138. – P. 145-147.
3. Kelly A. et al. Microplastic contamination in east Antarctic Sea ice // *Marine Pollution Bulletin*. – 2020. – V. 154. – P. 111130.
4. Matijaković Mlinarić N. et al. Exposure of microplastics to organic matter in waters enhances microplastic encapsulation into calcium carbonate // *Environmental chemistry letters*. – 2022. – V. 20. – №. 4. – P. 2235–2242.
5. They J. et al. A new method for microplastics identification in copepods // *Frontiers in Environmental Chemistry*. – 2022. – V. 3. – P. 905303.
6. Alomar C. et al. Microplastic ingestion in reared aquaculture fish: Biological responses to low-density polyethylene-controlled diets in *Sparus aurata* // *Environmental Pollution*. – 2021. – V. 280. – P. 116960.
7. Sarker S. et al. Trophic transfer of microplastics in the aquatic ecosystem of Sundarbans mangrove forest, Bangladesh // *Science of the Total Environment*. – 2022. – V. 838. – P. 155896.
8. Eltemsah Y. S., Bøhn T. Acute and chronic effects of polystyrene microplastics on juvenile and adult *Daphnia magna* // *Environmental Pollution*. – 2019. – V. 254. – P. 112919.
9. Ismail R. F., Saleh N. E., Sayed A. E. D. H. Impacts of microplastics on reproductive performance of male tilapia (*Oreochromis niloticus*) pre-fed on *Amphora coffeaeformis* // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2021. – V. 28. – P. 68732-68744.
10. Eom H. J., Nam S. E., Rhee J. S. Polystyrene microplastics induce mortality through acute cell stress and inhibition of cholinergic activity in a brine shrimp // *Molecular & Cellular Toxicology*. – 2020. – V. 16. – P. 233-243.



11. Nandhini R. et al. Lignin and polylactic acid for the production of bioplastics and valuable chemicals // *Environmental Chemistry Letters*. – 2023. – V. 21. – №. 1. – P. 403–427.
12. Scaffaro R. et al. Electrospun PCL/GO-g-PEG structures: Processing-morphology-properties relationships // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2017. – V. 92. – P. 97-107.
13. Brandelero R. P. H., Grossmann M. V. E., Yamashita F. Effect of the method of production of the blends on mechanical and structural properties of biodegradable starch films produced by blown extrusion // *Carbohydrate Polymers*. – 2011. – V. 86. – №. 3. – P. 1344–1350.
14. Yamoum C., Magaraphan R. Effect of peanut shell content on mechanical, thermal, and biodegradable properties of peanut shell/polylactic acid biocomposites // *Polymer Composites*. – 2017. – V. 38. – №. 4. – P. 682–690.
15. Faria F. O., Vercelheze A. E. S., Mali S. Physical properties of biodegradable films based on cassava starch, polyvinyl alcohol and montmorillonite // *Química Nova*. – 2012. – V. 35. – P. 487-492.
16. Imre B., Pukánszky B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends // *European polymer journal*. – 2013. – V. 49. – №. 6. – P. 1215–1233.
17. Ismail H., Zaaba N. F. Effect of additives on properties of polyvinyl alcohol (PVA)/tapioca starch biodegradable films // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. – 2011. – V. 50. – №. 12. – P. 1214–1219.
18. Shin B. Y., Han D. H. Compatibilization of PLA/starch composite with electron beam irradiation in the presence of a reactive compatibilizer // *Advanced Composite Materials*. – 2013. – V. 22. – №. 6. – P. 411-423.
19. Leja K., Lewandowicz G. Polymer biodegradation and biodegradable polymers-a review // *Polish Journal of Environmental Studies*. – 2010. – V. 19. – №. 2. – P. 255
20. Ismail H., Abdullah A. H., Bakar A. A. Influence of acetylation on the tensile properties, water absorption, and thermal stability of (High-density polyethylene)/(soya powder)/(kenaf core) composites // *Journal of Vinyl and Additive Technology*. – 2011. – V. 17. – №. 2. – P. 132–137.

21. Zaaba N. F., Ismail H., Mariatti M. Utilization of polyvinyl alcohol on properties of recycled polypropylene/peanut shell powder composites // *Procedia Chemistry*. – 2016. – V. 19. – P. 763-769.
22. Zaaba N. F., Ismail H., Jaafar M. Effect of peanut shell powder content on the properties of recycled polypropylene (RPP)/peanut shell powder (PSP) composites // *BioResources*. – 2013. – V. 8. – №. 4. – P. 5826–5841.
23. Zaaba N. F., Ismail H., Jaafar M. A study of the degradation of compatibilized and uncompatibilized peanut shell powder/recycled polypropylene composites due to natural weathering // *Journal of Vinyl and Additive Technology*. – 2017. – V. 23. – №. 4. – P. 290–297.
24. Wu Y. L. et al. PLA-based thermogel for the sustained delivery of chemotherapeutics in a mouse model of hepatocellular carcinoma // *RSC advances*. – 2016. – V. 6. – №. 50. – P. 44506–44513.
25. Yin X., Bao J. Glass fiber coated with graphene constructed through electrostatic self-assembly and its application in poly (lactic acid) composite // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2016. – V. 133. – №. 15.
26. Manral A., Bajpai P. K. Analysis of Natural fiber constituents: A Review // *IOP conference series: materials science and engineering*. – IOP Publishing, 2018. – V. 455. – P. 012115.
27. Ashter S. A. Types of Biodegradable Polymers // *Introduction to bioplastics engineering*. William Andrew. –2016. – P. 81-151.
28. Nanda S. et al. Innovations in applications and prospects of bioplastics and biopolymers: A review // *Environmental Chemistry Letters*. – 2022. – V. 20. – №. 1. – P. 379–395.
29. Shruti V. C., Kuttralam-Muniasamy G. Bioplastics: Missing link in the era of Microplastics // *Science of the Total Environment*. – 2019. – V. 697. – P. 134139.
30. Wang K. H. et al. Water bamboo husk reinforced poly (lactic acid) green composites // *Polymer Engineering & Science*. – 2008. – V. 48. – №. 9. – P. 1833–1839.
31. Sungsanit K., Kao N., Bhattacharya S. N. Properties of linear poly (lactic acid)/polyethylene glycol blends // *Polymer engineering & science*. – 2012. – V. 52. – №. 1. – P. 108–116.

32. Di Lorenzo M. L. et al. Peculiar crystallization kinetics of biodegradable poly (lactic acid)/poly (propylene carbonate) blends // *Polymer Engineering & Science*. – 2015. – V. 55. – №. 12. – P. 2698–2705.
33. Karamanlioglu M., Preziosi R., Robson G. D. Abiotic and biotic environmental degradation of the bioplastic polymer poly (lactic acid): A review // *Polymer Degradation and stability*. – 2017. – V. 137. – P. 122-130.
34. Zaaba N. F., Ismail H. A review on tensile and morphological properties of poly (lactic acid) (PLA)/thermoplastic starch (TPS) blends // *Polymer-Plastics Technology and Materials*. – 2019. – T. 58. – №. 18. – C. 1945–1964.
35. Wang G. et al. Strong and thermal-resistance glass fiber-reinforced polylactic acid (PLA) composites enabled by heat treatment // *International journal of biological macromolecules*. – 2019. – V. 129. – P. 448-459.
36. Varsavas S. D., Kaynak C. Effects of glass fiber reinforcement and thermoplastic elastomer blending on the mechanical performance of polylactide // *Composites Communications*. – 2018. – V. 8. – P. 24-30.
37. Delgado-Aguilar M. et al. Bio composite from bleached pine fibers reinforced polylactic acid as a replacement of glass fiber reinforced polypropylene, macro and micro-mechanics of the Young's modulus // *Composites Part B: Engineering*. – 2017. – V. 125. – P. 203-210.
38. Kalendova A. et al. Transport properties of poly (lactic acid)/clay nanocomposites // *Polymer Engineering & Science*. – 2019. – V. 59. – №. 12. – P. 2498–2501.
39. Yagi H. et al. Mesophilic anaerobic biodegradation test and analysis of eubacteria and archaea involved in anaerobic biodegradation of four specified biodegradable polyesters // *Polymer degradation and stability*. – 2014. – V. 110. – P. 278-283.
40. Husárová L. et al. Identification of important abiotic and biotic factors in the biodegradation of poly (l-lactic acid) // *International journal of biological macromolecules*. – 2014. – V. 71. – P. 155-162.
41. Pattanasuttichonlakul W., Sombatsompop N., Prapagdee B. Accelerating biodegradation of PLA using microbial consortium from dairy wastewater sludge combined with PLA-

- degrading bacterium // *International biodeterioration & biodegradation*. – 2018. – V. 132. – P. 74-83.
42. Benninga H. A history of lactic acid making: a chapter in the history of biotechnology. – Springer Science & Business Media, 1990. – V. 11.
43. Буряк В. П. Биополимеры-настоящее и будущее // *Полимерные материалы*. – 2005. – Т. 79. – №. 12. – С. 22–27.
44. Балов А., Ашпина О. Мировой рынок биополимеров // *The Chemical Journal*. – 2012. – №. 3. – С. 48–53.
45. Chamberlain B. M. et al. Polymerization of lactide with zinc and magnesium  $\beta$ -diiminate complexes: stereocontrol and mechanism // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – V. 123. – №. 14. – P. 3229–3238.
46. Oksman K., Skrifvars M., Selin J. F. Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites // *Composites science and technology*. – 2003. – V. 63. – №. 9. – P. 1317–1324.
47. Tsuji H. Poly (lactide) stereocomplexes: formation, structure, properties, degradation, and applications // *Macromolecular bioscience*. – 2005. – V. 5. – №. 7. – P. 569–597.
48. Peres C. et al. Poly (lactic acid)-based particulate systems are promising tools for immune modulation // *Acta biomaterialia*. – 2017. – V. 48. – P. 41-57.
49. Gupta B., Revagade N., Hilborn J. Poly (lactic acid) fiber: An overview // *Progress in polymer science*. – 2007. – V. 32. – №. 4. – P. 455–482.
50. Ray S. S., Okamoto M. Biodegradable polylactide and its nanocomposites: opening a new dimension for plastics and composites // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2003. – V. 24. – №. 14. – P. 815-840.
51. Sinha Ray S. et al. New polylactide/layered silicate nanocomposites. 1. Preparation, characterization, and properties // *Macromolecules*. – 2002. – V. 35. – №. 8. – P. 3104-3110.
52. Farah S., Anderson D. G., Langer R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications—A comprehensive review // *Advanced drug delivery reviews*. – 2016. – V. 107. – P. 367-392.

- 53.Lim L. T., Auras R., Rubino M. Processing technologies for poly (lactic acid) // Progress in polymer science. – 2008. – V. 33. – №. 8. – P. 820–852.
- 54.Dorgan J. R., Lehermeier H., Mang M. Thermal and rheological properties of commercial-grade poly (lactic acid) s // Journal of Polymers and the Environment. – 2000. – V. 8. – P. 1-9.
- 55.Leja K., Lewandowicz G. Polymer biodegradation and biodegradable polymers-a review // Polish Journal of Environmental Studies. – 2010. – V. 19. – №. 2.
- 56.Masutani K., Kimura Y. PLA synthesis. From the monomer to the polymer. Chater 1. In: Jiménez A, Peltzer M, Ruseckaite R (eds) Poly(lactic acid) science and technology: processing, properties, additives and applications // The Royal Society of Chemistry, Cambridge – 2014. – P. 1-36.
- 57.Hu Y. et al. Preparation and drug release behaviors of nimodipine-loaded poly (caprolactone)–poly (ethylene oxide)–polylactide amphiphilic copolymer nanoparticles // Biomaterials. – 2003. – V. 24. – №. 13. – P. 2395–2404.
- 58.Miao Y. et al. Access to new carbohydrate-functionalized polylactides via organocatalyzed ring-opening polymerization // Polymer. – 2011. – V. 52. – №. 22. – P. 5018-5026.
- 59.Zhang R., Ma P. X. Biomimetic polymer/apatite composite scaffolds for mineralized tissue engineering // Macromolecular bioscience. – 2004. – V. 4. – №. 2. – P. 100-111.
- 60.Lee S. Y., Valtchev P., Dehghani F. Synthesis and purification of poly (l-lactic acid) using a one-step benign process // Green Chemistry. – 2012. – V. 14. – №. 5. – P. 1357-1366.
- 61.Lopes M. S., Jardini A. L., Maciel Filho R. Poly (lactic acid) production for tissue engineering applications // Procedia engineering. – 2012. – V. 42. – P. 1402-1413.
- 62.Karkhanis S. S., Matuana L. M. Extrusion blown films of poly (lactic acid) chain-extended with food grade multifunctional epoxies // Polymer Engineering & Science. – 2019. – V. 59. – №. 11. – P. 2211-2219.
- 63.Ingrao C. et al. Polylactic acid trays for fresh-food packaging: A Carbon Footprint assessment // Science of the Total Environment. – 2015. – V. 537. – P. 385-398.

64. Avinc O., Khoddami A. Overview of poly (lactic acid) (PLA) fibre: Part I: production, properties, performance, environmental impact, and end-use applications of poly (lactic acid) fibres // *Fibre Chemistry*. – 2009. – V. 41. – №. 6. – P. 391-401.
65. Ngaowthong C. et al. Recycling of sisal fiber reinforced polypropylene and polylactic acid composites: Thermo-mechanical properties, morphology, and water absorption behavior // *Waste Management*. – 2019. – V. 97. – P. 71-81.
66. Castro-Aguirre E. et al. Enhancing the biodegradation rate of poly (lactic acid) films and PLA bio-nanocomposites in simulated composting through bioaugmentation // *Polymer Degradation and Stability*. – 2018. – V. 154. – P. 46-54.
67. Hung K. C., Chen Y. L., Wu J. H. Natural weathering properties of acetylated bamboo plastic composites // *Polymer Degradation and Stability*. – 2012. – V. 97. – №. 9. – P. 1680-1685.
68. Chuensangjun C., Pechyen C., Sirisansaneeyakul S. Degradation behaviors of different blends of polylactic acid buried in soil // *Energy Procedia*. – 2013. – V. 34. – P. 73-82.
69. Tawakkal I. S. M. A. et al. A review of poly (lactic acid)-based materials for antimicrobial packaging // *Journal of food science*. – 2014. – V. 79. – №. 8. – P. R1477-R1490.
70. Park K. I., Xanthos M. A study on the degradation of polylactic acid in the presence of phosphonium ionic liquids // *Polymer Degradation and Stability*. – 2009. – V. 94. – №. 5. – P. 834-844.
71. Acioli-Moura R., Sun X. S. Thermal degradation and physical aging of poly (lactic acid) and its blends with starch // *Polymer Engineering & Science*. – 2008. – V. 48. – №. 4. – P. 829-836.
72. Pradhan R. et al. Compostability and biodegradation study of PLA–wheat straw and PLA–soy straw based green composites in simulated composting bioreactor // *Bioresource technology*. – 2010. – V. 101. – №. 21. – P. 8489–8491.
73. Belbachir S. et al. Modelling of photodegradation effect on elastic–viscoplastic behaviour of amorphous polylactic acid films // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. – 2010. – V. 58. – №. 2. – P. 241–255.

74. Castro-Aguirre E. et al. Poly (lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life // *Advanced drug delivery reviews*. – 2016. – V. 107. – P. 333-366.
75. Tsuji H. Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications. // Wiley. – 2011. – P. 345.
76. Elsayy M. A. et al. Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. – V. 79. – P. 1346-1352.
77. Valentina I. et al. Poly (lactic acid)-based nanobiocomposites with modulated degradation rates // *Materials*. – 2018. – V. 11. – №. 10. – P. 1943.
78. Casalini T. et al. A perspective on polylactic acid-based polymers use for nanoparticles synthesis and applications // *Frontiers in bioengineering and biotechnology*. – 2019. – V. 7. – P. 259.
79. Iñiguez-Franco F. et al. Effect of nanoparticles on the hydrolytic degradation of PLA-nanocomposites by water-ethanol solutions // *Polymer Degradation and Stability*. – 2017. – V. 146. – P. 287-297.
80. Luo Y. B., Wang X. L., Wang Y. Z. Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the long-term hydrolytic degradation behavior of PLA // *Polymer degradation and stability*. – 2012. – V. 97. – №. 5. – P. 721-728.
81. Tsuji H. Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications. – Wiley, 2011. P. 345
82. Santoro M. et al. Poly (lactic acid) nanofibrous scaffolds for tissue engineering // *Advanced drug delivery reviews*. – 2016. – V. 107. – P. 206-212.
83. Limsukon W., Auras R., Selke S. Hydrolytic degradation and lifetime prediction of poly (lactic acid) modified with a multifunctional epoxy-based chain extender // *Polymer Testing*. – 2019. – V. 80. – P. 106108.
84. Ndazi B. S., Karlsson S. Characterization of hydrolytic degradation of polylactic acid/rice hulls composites in water at different temperatures // *Express Polymer Letters*. – 2011. – V. 5. – №. 2. P. 119

85. Shirahase T. et al. Miscibility and hydrolytic degradation in alkaline solution of poly (l-lactide) and poly (p-vinyl phenol) blends // *Polymer degradation and stability*. – 2007. – V. 92. – №. 8. – P. 1626-1631.
86. Ozdemir E., Lekesiz T. O., Hacaloglu J. Polylactide/organically modified montmorillonite composites; effects of organic modifier on thermal characteristics // *Polymer Degradation and Stability*. – 2016. – V. 134. – P. 87-96.
87. Pattanasuttichonlakul W., Sombatsompop N., Prapagdee B. Accelerating biodegradation of PLA using microbial consortium from dairy wastewater sludge combined with PLA-degrading bacterium // *International biodeterioration & biodegradation*. – 2018. – V. 132. – P. 74-83.
88. Qi X., Ren Y., Wang X. New advances in the biodegradation of Poly (lactic) acid // *International Biodeterioration & Biodegradation*. – 2017. – V. 117. – P. 215-223.
89. Husárová L. et al. Identification of important abiotic and biotic factors in the biodegradation of poly (l-lactic acid) // *International journal of biological macromolecules*. – 2014. – V. 71. – P. 155-162.
90. Sukkhum S. et al. A novel poly (L-lactide) degrading actinomycetes isolated from Thai forest soil, phylogenic relationship and the enzyme characterization // *The Journal of general and applied microbiology*. – 2009. – V. 55. – №. 6. – P. 459–467.
91. Panyachanakul T. et al. Poly (DL-lactide)-degrading enzyme production by immobilized *Actinomadura keratinilytica* strain T16-1 in a 5-L fermenter under various fermentation processes // *Electronic Journal of Biotechnology*. – 2017. – V. 30. – P. 71-76.
92. Apinya T., Sombatsompop N., Prapagdee B. Selection of a *Pseudonocardia* sp. RM423 that accelerates the biodegradation of poly (lactic) acid in submerged cultures and in soil microcosms // *International Biodeterioration & Biodegradation*. – 2015. – V. 99. – P. 23-30.
93. Jeon H. J., Kim M. N. Biodegradation of poly (L-lactide) (PLA) exposed to UV irradiation by a mesophilic bacterium // *International Biodeterioration & Biodegradation*. – 2013. – V. 85. – P. 289-293.



94. Sukkhum S. et al. A novel poly (L-lactide) degrading actinomycetes isolated from Thai forest soil, phylogenic relationship and the enzyme characterization // *The Journal of general and applied microbiology*. – 2009. – V. 55. – №. 6. – P. 459-467.
95. Kim M. N., Park S. T. Degradation of poly (L-lactide) by a mesophilic bacterium // *Journal of applied polymer science*. – 2010. – V. 117. – №. 1. – P. 67-74.
96. Ahn H. K. et al. Biodegradability of injection molded bioplastic pots containing polylactic acid and poultry feather fiber // *Bioresource technology*. – 2011. – V. 102. – №. 7. – P. 4930-4933.
97. Wackett, L.P. and L.B.M. Ellis MiniReview: Microbial transformation of organic compounds // *Micro. Inf. Exp.* – 2012. – V. 2. – P.1
98. Saadi Z. et al. Fungal degradation of poly (l-lactide) in soil and in compost // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2012. – V. 20. – P. 273-282.
99. Qi X., Ren Y., Wang X. New advances in the biodegradation of Poly (lactic) acid // *International Biodeterioration & Biodegradation*. – 2017. – V. 117. – P. 215-223.
100. Castro-Aguirre E. et al. Insights on the aerobic biodegradation of polymers by analysis of evolved carbon dioxide in simulated composting conditions // *Polymer Degradation and Stability*. – 2017. – V. 137. – P. 251-271.
101. Lipsa R. et al. Biodegradation of poly (lactic acid) and some of its based systems with *Trichoderma viride* // *International journal of biological macromolecules*. – 2016. – V. 88. – P. 515-526.
102. Yates, M.R.; Barlow, C.Y. Life cycle assessments of biodegradable, commercial biopolymers—A critical review // *Resour. Conserv. Recycl.* – 2013. – V. 78. – P. 54–66.
103. Trivedi, A.K.; Gupta, M.K.; Singh, H. PLA based biocomposites for sustainable products: A review // *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* – 2023. – V. 6. – P. 382–395.
104. Vink, E.T.H.; Glassner, D.A.; Kolstad, J.J.; Wooley, R.J.; O'Connor, R.P. The ecoprofiles for current and near-future NatureWorks® polylactide (PLA) production // *Ind. Biotechnol.* – 2007. – V. 58. – P. 58–81.
105. Wang, W.; Ye, G.; Fan, D.; Lu, Y.; Shi, P.; Wang, X.; Bateer, B. Photo-oxidative resistance and adjustable degradation of poly-lactic acid (PLA) obtained by biomass

- addition and interfacial construction // *Polym. Degrad. Stab.* – 2021. – V. 194. – P. 109762.
106. Cao, Y.; Xu, P.; Lv, P.; Lemstra, P.J.; Cai, X.; Yang, W.; Dong, W.; Chen, M.; Liu, T.; Du, M.; et al. Excellent UV resistance of polylactide by interfacial stereocomplexation with double-shell-structured TiO<sub>2</sub> nanohybrids. *ACS // Appl. Mater. Interfaces.* – 2020. – V. 12. – P. 49090–49100.
107. Rodriguez-Tobias, H.; Morales, G.; Maldonado-Textle, H.; Grande, D. Photodegradation of electrospun composite mats based on poly(D,L-lactide) submicron fibers and zinc oxide nanoparticles // *Polym. Degrad. Stab.* – 2018. – V. 152. – P. 95–104.
108. Bocchini, S.; Fukushima, K.; Di Blasio, A.; Fina, A.; Frache, A.; Geobaldo, F. Polylactic Acid and Polylactic Acid-Based Nanocomposite Photooxidation // *Biomacromolecules.* – 2010. – V. 11. – P. 2919–2926.
109. Gardette, M.; Therias, S.; Gardette, J.-L.; Murariu, M.; Dubois, P. Photooxidation of polylactide/calcium sulphate composites // *Polym. Degrad. Stab.* – 2011. – V. 96. – P. 616–623.
110. Virag, A.D.; Toth, C.; Molnar, K. Photodegradation of polylactic acid: Characterisation of glassy and melt behaviour as a function of molecular weight // *Int. J. Biol. Macromol.* – 2023. – V. 252. – P. 126336.
111. Olewnik-Kruszkowska, E.; Koter, I.; Skopinska-Wisniewska, J.; Richert, J. Degradation of polylactide composites under UV irradiation at 254 nm // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* – 2015. – V. 311. – P. 144–153.
112. Ikada, E. Photo- and bio-degradable polyesters. Photodegradation behaviors of aliphatic polyesters // *J. Photopolym. Sci. Technol.* – 1997. – V. 10. – P. 265–270.
113. Ikada, E.; Ashida, M. Promotion of photodegradation of polymers for plastic waste treatment // *J. Photopolym. Sci. Technol.* – 1991. – V. 4. – P. 247–254.
114. Bocchini S. et al. Polylactic acid and polylactic acid-based nanocomposite photooxidation // *Biomacromolecules.* – 2010. – T. 11. – №. 11. – P. 2919–2926.
115. Gardette M. et al. Photooxidation of polylactide/calcium sulphate composites // *Polymer Degradation and Stability.* – 2011. – T. 96. – №. 4. – P. 616–623.

116. Olewnik-Kruszkowska E. et al. Degradation of polylactide composites under UV irradiation at 254 nm // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2015. – T. 311. – P. 144-153.
117. Belyi V. A. et al. Tailoring photoprotection of polylactide with new Isobornyl derivatives of phenol and aniline // *Polymers*. – 2023. – T. 15. – №. 9. – P. 2141.
118. Tsuji H., Echizen Y., Nishimura Y. Photodegradation of biodegradable polyesters: A comprehensive study on poly (l-lactide) and poly ( $\epsilon$ -caprolactone) // *Polymer degradation and stability*. – 2006. – T. 91. – №. 5. – P. 1128–1137.
119. Wang W. et al. Photo-oxidative resistance and adjustable degradation of poly-lactic acid (PLA) obtained by biomass addition and interfacial construction // *Polymer Degradation and Stability*. – 2021. – T. 194. – P. 109762.
120. Reddy C. S. K. et al. Polyhydroxyalkanoates: an overview // *Bioresource technology*. – 2003. – V. 87. – №. 2. – P. 137–146.
121. Bugnicourt E. et al. Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging. – 2014. – V. 8. – №. 11. – P. 791-808.
122. Meereboer K. W., Misra M., Mohanty A. K. Review of recent advances in the biodegradability of polyhydroxyalkanoate (PHA) bioplastics and their composites // *Green Chemistry*. – 2020. – V. 22. – №. 17. – P. 5519–5558.
123. Anderson A. J., Dawes E. A. Occurrence, metabolism, metabolic role, and industrial uses of bacterial polyhydroxyalkanoates // *Microbiological reviews*. – 1990. – V. 54. – №. 4. – P. 450-472.
124. Volova T. G. Modern Biomaterials: World Trends, Place and Role of Microbial Polyhydroxyalkanoates (PHAs) // *Journal of Siberian Federal University. Biology*. – 2014. – V. 7. – №. 2. – P. 103.
125. Tsuge T. Metabolic improvements and use of inexpensive carbon sources in microbial production of polyhydroxyalkanoates // *Journal of bioscience and bioengineering*. – 2002. – V. 94. – №. 6. – P. 579–584.
126. Dawes E. A., Senior P. J. The role and regulation of energy reserve polymers in micro-organisms // *Advances in microbial physiology*. – 1973. – V. 10. – P. 135-266.

127. Steinbüchel A., Fuchtenbusch B. Bacterial and other biological systems for polyester production // Trends in biotechnology. – 1998. – V. 16. – №. 10. – P. 419–427.
128. Gomez J. G. C. et al. Production of P3HB-co-3HV by soil isolated bacteria able to use sucrose // Revista de Microbiologia. – 1997. – V. 28. – P. 43-48.
129. Birley C. et al. Morphology of single crystals of poly (hydroxybutyrate) and copolymers of hydroxybuty rate and hydroxyvalerate // Journal of materials science. – 1995. – V. 30. – P. 633-638.
130. Zhuikov V. A. et al. Effect of Poly (ethylene glycol) on the Ultrastructure and Physicochemical Properties of the Poly (3-hydroxybutyrate) // Macromolecular Symposia. – 2017. – V. 375. – №. 1. – P. 1600189.
131. Barham P. J. et al. Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate // Journal of Materials Science. – 1984. – V. 19. – P. 2781-2794.
132. Zhang M. et al. Deep-level nutrient removal and denitrifying phosphorus removal (DPR) potential assessment in a continuous two-sludge system treating low-strength wastewater: The transition from nitrification to nitritation // Science of The Total Environment. – 2020. – V. 744. – P. 140940.
133. Rao U., Sridhar R., Sehgal P. K. Biosynthesis and biocompatibility of poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) produced by *Cupriavidus necator* from spent palm oil // Biochemical Engineering Journal. – 2010. – V. 49. – №. 1. – P. 13–20.
134. Bharti S. N., Swetha G. Need for bioplastics and role of biopolymer PHB: a short review // J. Pet. Environ. Biotechnol. – 2016. – V. 7. – №. 7. – P. 1000272
135. Vroman I., Tighzert L. Biodegradable polymers // Materials. – 2009. – V. 2. – №. 2. – P. 307-344.
136. Sudesh K., Abe H., Doi Y. Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters // Progress in polymer science. – 2000. – V. 25. – №. 10. – P. 1503–1555.
137. Dobrogojski J. et al. Transgenic plants as a source of polyhydroxyalkanoates // Acta Physiologiae Plantarum. – 2018. – V. 40. – P. 1-17.

138. Verlinden R. A. J. et al. Bacterial synthesis of biodegradable polyhydroxyalkanoates // *Journal of applied microbiology*. – 2007. – V. 102. – №. 6. – P. 1437–1449.
139. Shen L., Haufe J., Patel M. K. Product overview and market projection of emerging bio-based plastics PRO-BIP 2009 // Report for European polysaccharide network of excellence (EPNOE) and European bioplastics. – 2009. – V. 243. – P. 1-245.
140. Asrar J., Hill J. C. Biosynthetic processes for linear polymers // *Journal of applied polymer science*. – 2002. – V. 83. – №. 3. – P. 457–483.
141. Hankermeyer C. R., Tjeerdema R. S. Polyhydroxybutyrate: plastic made and degraded by microorganisms // *Reviews of environmental contamination and toxicology: continuation of residue reviews*. – 1999. – P. 1-24.
142. Pernicova I. et al. Introducing the newly isolated bacterium *Aneurinibacillus* sp. H1 as an auspicious thermophilic producer of various polyhydroxyalkanoates (PHA) copolymers–1. Isolation and Characterization of the Bacterium // *Polymers*. – 2020. – V. 12. – №. 6. – P. 1235.
143. Rivera-Briso A. L., Serrano-Aroca Á. Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate): Enhancement strategies for advanced applications // *Polymers*. – 2018. – V. 10. – №. 7. – P. 732.
144. Gutierrez-Wing M. T. et al. Aerobic biodegradation of polyhydroxybutyrate in compost // *Environmental Engineering Science*. – 2011. – V. 28. – №. 7. – P. 477–488.
145. Rutkowska M. et al. Environmental degradation of blends of atactic poly [(R, S)-3-hydroxybutyrate] with natural PHBV in Baltic Sea water and compost with activated sludge // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2008. – V. 16. – P. 183-191.
146. Vigneswari, S., M. I. A. Majid, and A. A. Amirul. Tailoring the surface architecture of poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) scaffolds // *Journal of applied polymer science*. – 2012. – №. 124. – P. 2777–2788.
147. Solaiman D. K. Y. et al. Control-release of antimicrobial sophorolipid employing different biopolymer matrices // *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*. – 2015. – V. 4. – №. 3. – P. 342–348.

148. Xavier J. R. et al. Material properties and antimicrobial activity of polyhydroxybutyrate (PHB) films incorporated with vanillin // *Applied biochemistry and biotechnology*. – 2015. – V. 176. – P. 1498-1510.
149. Gu J. D. Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances // *International biodeterioration & biodegradation*. – 2003. – V. 52. – №. 2. – P. 69-91.
150. Chowdhury A. A. Poly- $\beta$ -hydroxybuttersäure abbauende Bakterien und Exoenzym // *Archiv für Mikrobiologie*. – 1963. – V. 47. – P. 167-200.
151. Lee S. Y. Bacterial polyhydroxyalkanoates // *Biotechnology and bioengineering*. – 1996. – V. 49. – №. 1. – P. 1-14.
152. Jendrossek D., Schirmer A., Schlegel H. G. Biodegradation of polyhydroxyalkanoic acids // *Applied microbiology and biotechnology*. – 1996. – V. 46. – P. 451-463.
153. Tansengco M. L., Tokiwa Y. Comparative population study of aliphatic polyesters-degrading microorganisms at 50 °C // *Chemistry letters*. – 1998. – V. 27. – №. 10. – P. 1043-1044.
154. Chandani N., Mazumder P. B., Bhattacharjee A. Production of polyhydroxybutyrate (biopolymer) by *Bacillus tequilensis* NCS-3 isolated from municipal waste areas of Silchar, Assam // *Int. J. Sci. Res.* – 2014. – V. 3. – №. 12. – P. 198–203.
155. Jiang Y. et al. Polyhydroxybutyrate production from lactate using a mixed microbial culture // *Biotechnology and bioengineering*. – 2011. – V. 108. – №. 9. – P. 2022–2035.
156. Budde C. F. et al. Growth and polyhydroxybutyrate production by *Ralstonia eutropha* in emulsified plant oil medium // *Applied microbiology and biotechnology*. – 2011. – V. 89. – P. 1611-1619.
157. Eubeler J. P., Bernhard M., Knepper T. P. Environmental biodegradation of synthetic polymers II. Biodegradation of different polymer groups // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. – 2010. – V. 29. – №. 1. – P. 84–100.

158. Shah A. A. et al. Biological degradation of plastics: a comprehensive review // *Biotechnology advances*. – 2008. – V. 26. – №. 3. – P. 246–265.
159. Swinkels J. J. M. Composition and properties of commercial native starches // *Starch-Stärke*. – 1985. – V. 37. – №. 1. – P. 1-5.
160. Gautam R., Bassi A. S., Yanful E. K. A review of biodegradation of synthetic plastic and foams // *Applied biochemistry and biotechnology*. – 2007. – V. 141. – P. 85-108.
161. Jayasekara R. et al. Biodegradability of a selected range of polymers and polymer blends and standard methods for assessment of biodegradation // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2005. – V. 13. – P. 231-251.
162. Delort A. M., Combourieu B. In situ <sup>1</sup>H NMR study of the biodegradation of xenobiotics: Application to heterocyclic compounds // *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*. – 2001. – V. 26. – №. 1–2. – P. 2–8.
163. da Silva S. B., de Souza D., Lacerda L. D. Food applications of chitosan and its derivatives // *Chitin and chitosan: Properties and applications*. – 2019. – P. 315-347.
164. Harkin C. et al. Nutritional and additive uses of chitin and chitosan in the food industry // *Sustainable Agriculture Reviews 36: Chitin and Chitosan: Applications in Food, Agriculture, Pharmacy, Medicine and Wastewater Treatment*. – 2019. – P. 1-43.
165. Muñoz I., Rodríguez C., Gillet D., Moerschbacher B.M. Life cycle assessment of chitosan production in India and Europe // *Int. J. Life Cycle Assess.* – 2018. – V. 23. – P. 1151–1160.
166. Maity J., Ray S. K. Chitosan based nano composite adsorbent—Synthesis, characterization and application for adsorption of binary mixtures of Pb (II) and Cd (II) from water // *Carbohydrate polymers*. – 2018. – V. 182. – P. 159-171.
167. Qu B., Luo Y. Chitosan-based hydrogel beads: Preparations, modifications and applications in food and agriculture sectors—A review // *International journal of biological macromolecules*. – 2020. – V. 152. – P. 437-448.
168. Shokrgozar M. A. et al. Fabrication of porous chitosan/poly (vinyl alcohol) reinforced single-walled carbon nanotube nanocomposites for neural tissue engineering // *Journal of biomedical nanotechnology*. – 2011. – V. 7. – №. 2. – P. 276–284.

169. Bakshi P. S. et al. Chitosan as an environment friendly biomaterial—a review on recent modifications and applications // *International journal of biological macromolecules*. – 2020. – V. 150. – P. 1072-1083.
170. Dotto G. L., Pinto L. A. A. General considerations about chitosan // *Materials and its applications*. – 2017. – V. 1084. – P. 3-33.
171. Hanafiah M., Ngah W. S., Teong L. C. Adsorption of dyes and neary metal ions by chitosan composite: A review // *Journal of Carbohydrate Polymers*. – 2011. – V. 83. – P. 1446-56.
172. Lichna A. I., Bezyk K. I., Kudelina O. Y. Analysis of FAO data on the global fisheries and aquaculture production volume // *Водні біоресурси*. – 2023. – №. 1 (13). – P. 188–197.
173. Gonçalves J. O. et al. Chitosan-based hydrogels // *Sustainable Agriculture Reviews 36: Chitin and Chitosan: Applications in Food, Agriculture, Pharmacy, Medicine and Wastewater Treatment*. – 2019. – P. 147-173.
174. Varun T. K. et al. Extraction of chitosan and its oligomers from shrimp shell waste, their characterization and antimicrobial effect // *Veterinary world*. – 2017. – V. 10. – №. 2. – P. 170.
175. Pakdel P. M., Peighamardoust S. J. Review on recent progress in chitosan-based hydrogels for wastewater treatment application // *Carbohydrate polymers*. – 2018. – V. 201. – P. 264-279.
176. Odier A. Mémoire sur la composition chimique des parties cornées des insectes // *Mem. Soc. Hist. Paris*. – 1823. – V. 1. – P. 29–42.
177. Hamed I., Özogul F., Regenstein J. M. Industrial applications of crustacean by-products (chitin, chitosan, and chitooligosaccharides): A review // *Trends in food science & technology*. – 2016. – V. 48. – P. 40-50.
178. Hoppe-Seyler F. Ueber chitin und cellulose // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. – 1894. – V. 27. – №. 3. – P. 3329–3331.
179. Rinaudo M. Chitin and chitosan: Properties and applications // *Progress in polymer science*. – 2006. – V. 31. – №. 7. – P. 603–632.



180. Weska R. F. et al. Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes: Use of response surface methodology // *Journal of Food Engineering*. – 2007. – V. 80. – №. 3. – P. 749–753.
181. Muslim S. N. et al. Chitosan extracted from *Aspergillus flavus* shows synergistic effect, eases quorum sensing mediated virulence factors and biofilm against nosocomial pathogen *Pseudomonas aeruginosa* // *International journal of biological macromolecules*. – 2018. – V. 107. – P. 52-58.
182. Berger L. R. R. et al. Chitosan produced from Mucorales fungi using agroindustrial by-products and its efficacy to inhibit *Colletotrichum* species // *International journal of biological macromolecules*. – 2018. – V. 108. – P. 635-641.
183. Ghorbel-Bellaaj O. et al. Chitin extraction from shrimp shell waste using *Bacillus* bacteria // *International journal of biological macromolecules*. – 2012. – V. 51. – №. 5. – P. 1196–1201
184. Kaur S., Dhillon G. S. Recent trends in biological extraction of chitin from marine shell wastes: a review // *Critical reviews in biotechnology*. – 2015. – V. 35. – №. 1. – P. 44–61.
185. Arbia W. et al. Chitin extraction from crustacean shells using biological methods—a review // *Food Technology and Biotechnology*. – 2013. – V. 51. – №. 1. – P. 12–25.
186. Ghorbel-Bellaaj O. et al. Chitin extraction from shrimp shell waste using *Bacillus* bacteria // *International journal of biological macromolecules*. – 2012. – V. 51. – №. 5. – P. 1196–1201.
187. Hajji S. et al. Chitin extraction from crab shells by *Bacillus* bacteria. Biological activities of fermented crab supernatants // *International journal of biological macromolecules*. – 2015. – V. 79. – P. 167-173.
188. Yuan Y. et al. Insight into physicochemical, rheological, and antibacterial properties of chitosan extracted from antarctic krill: A comparative study // *Molecules*. – 2020. – V. 25. – №. 18. – P. 4074.
189. de Moura C. M. et al. Evaluation of molar weight and deacetylation degree of chitosan during chitin deacetylation reaction: Used to produce biofilm // *Chemical*

- Engineering and Processing: Process Intensification. – 2011. – V. 50. – №. 4. – P. 351–355.
190. Lyalina T. et al. Correlation analysis of chitosan physicochemical parameters determined by different methods // *Org. Med. Chem. Int. J.* – 2017. – V. 1. – P. 555562.
191. Gerhardt R. et al. Development of chitosan/Spirulina sp. blend films as biosorbents for Cr<sup>6+</sup> and Pb<sup>2+</sup> removal // *International journal of biological macromolecules.* – 2020. – V. 155. – P. 142-152.
192. Yang Z. et al. Efficient removal of copper ion from wastewater using a stable chitosan gel material // *Molecules.* – 2019. – V. 24. – №. 23. – P. 4205.
193. Dotto G. L., Vieira M. L. G., Pinto L. A. A. Kinetics and mechanism of tartrazine adsorption onto chitin and chitosan // *Industrial & engineering chemistry research.* – 2012. – V. 51. – №. 19. – P. 6862–6868.
194. Affonso L. N. et al. Removal of fluoride from fertilizer industry effluent using carbon nanotubes stabilized in chitosan sponge // *Journal of hazardous materials.* – 2020. – V. 388. – P. 122042.
195. Alves D. C. S. et al. Development of Spirulina/chitosan foam adsorbent for phenol adsorption // *Journal of Molecular Liquids.* – 2020. – V. 309. – P. 113256.
196. Alves D. C. S. et al. Adsorption of phenol onto chitosan hydrogel scaffold modified with carbon nanotubes // *Journal of Environmental Chemical Engineering.* – 2019. – V. 7. – №. 6. – P. 103460.
197. Soares S. F. et al. Trimethyl chitosan/siloxane-hybrid coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for the uptake of sulfamethoxazole from water // *Molecules.* – 2019. – V. 24. – №. 10. – P. 1958.
198. Phasuphan W., Praphairaksit N., Imyim A. Removal of ibuprofen, diclofenac, and naproxen from water using chitosan-modified waste tire crumb rubber // *Journal of Molecular Liquids.* – 2019. – V. 294. – P. 111554.
199. Sanchez L. M. et al. Pesticide removal from industrial effluents using biopolymeric materials // *Biopolymer Membranes and Films.* – Elsevier, 2020. – P. 359-382.

200. Crini G., Lichtfouse E. Chitin and chitosan: applications in food, agriculture, pharmacy, medicine and wastewater treatment // *Sustainable Agriculture Review* 36. – 2018.
201. Priyadarshi R., Rhim J. W. Chitosan-based biodegradable functional films for food packaging applications // *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. – 2020. – V. 62. – P. 102346.
202. Haghghi H. et al. Recent advances on chitosan-based films for sustainable food packaging applications // *Food Packaging and Shelf Life*. – 2020. – V. 26. – P. 100551.
203. Amouzgar P., Salamatinia B. *Journal of Molecular and Genetic Medicine* // *Journal of Molecular and Genetic*. – 2015. – V. 4. – P. 001.
204. Chen G. et al. Structural features and bioactivities of the chitosan // *International journal of biological macromolecules*. – 2011. – V. 49. – №. 4. – P. 543–547.
205. Chen B. et al. A magnetically recyclable chitosan composite adsorbent functionalized with EDTA for simultaneous capture of anionic dye and heavy metals in complex wastewater // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – V. 356. – P. 69-80.
206. Brindha K., Schneider M. Impact of urbanization on groundwater quality // *GIS and geostatistical techniques for groundwater science*. – 2019. – V. 2019. – P. 179-196.
207. Tran N. H., Reinhard M., Gin K. Y. H. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review // *Water research*. – 2018. – V. 133. – P. 182-207.
208. Brindha K. et al. Trace metals contamination in groundwater and implications on human health: comprehensive assessment using hydrogeochemical and geostatistical methods // *Environmental geochemistry and health*. – 2020. – V. 42. – №. 11. – P. 3819–3839.
209. Burant A. et al. Trace organic contaminants in urban runoff: Associations with urban land-use // *Environmental pollution*. – 2018. – V. 242. – P. 2068-2077.
210. Pai S. et al. A review on the synthesis of hydroxyapatite, its composites and adsorptive removal of pollutants from wastewater // *Journal of Water Process Engineering*. – 2020. – V. 38. – P. 101574.

211. Soy lak M., Ozalp O., Uzcan F. Magnetic nanomaterials for the removal, separation and preconcentration of organic and inorganic pollutants at trace levels and their practical applications: A review // *Trends in Environmental Analytical Chemistry*. – 2021. – V. 29. – P. e00109.
212. Reyes-Contreras C. et al. Evaluation of PPCPs removal in a combined anaerobic digester-constructed wetland pilot plant treating urban wastewater // *Chemosphere*. – 2011. – V. 84. – №. 9. – P. 1200–1207.
213. Zhang Y. et al. Sulfonated hyperbranched polyglycerol grafted membranes with antifouling properties for sustainable osmotic power generation using municipal wastewater // *Journal of membrane science*. – 2018. – V. 563. – P. 521-530.
214. Zhou G. J. et al. Simultaneous removal of inorganic and organic compounds in wastewater by freshwater green microalgae // *Environmental Science: Processes & Impacts*. – 2014. – V. 16. – №. 8. – P. 2018–2027.
215. Zhang N. et al. Recent investigations and progress in environmental remediation by using covalent organic framework-based adsorption method: A review // *Journal of Cleaner Production*. – 2020. – V. 277. – P. 123360.
216. Ge H., Ma Z. Microwave preparation of triethylenetetramine modified graphene oxide/chitosan composite for adsorption of Cr (VI) // *Carbohydrate polymers*. – 2015. – V. 131. – P. 280-287.
217. Du Q. et al. Highly enhanced adsorption of congo red onto graphene oxide/chitosan fibers by wet-chemical etching off silica nanoparticles // *Chemical Engineering Journal*. – 2014. – V. 245. – P. 99-106.
218. Zhang L. et al. A novel modified graphene oxide/chitosan composite used as an adsorbent for Cr (VI) in aqueous solutions // *International journal of biological macromolecules*. – 2016. – V. 87. – P. 586-596.
219. Wang J. et al. Adsorption behavior and mechanism of aqueous Cr (III) and Cr (III)-EDTA chelates on DTPA-chitosan modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub> // *Reactive and Functional Polymers*. – 2020. – V. 156. – P. 104720.

220. Shahzad A. et al. Heavy metals removal by EDTA-functionalized chitosan graphene oxide nanocomposites // RSC advances. – 2017. – V. 7. – №. 16. – P. 9764–9771.
221. Hadi Najafabadi H. et al. Removal of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{6+}$  from aqueous solutions using a chitosan/graphene oxide composite nanofibrous adsorbent // RSC Advances. – 2015. – V. 5. – №. 21. – P. 16532–16539.
222. Travlou N. A. et al. Graphite oxide/chitosan composite for reactive dye removal // Chemical engineering journal. – 2013. – V. 217. – P. 256-265.
223. Vakili M. et al. Regeneration of chitosan-based adsorbents used in heavy metal adsorption: A review // Separation and Purification Technology. – 2019. – V. 224. – P. 373-387.
224. Wong S. et al. Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: a short review // Journal of Cleaner Production. – 2018. – V. 175. – P. 361-375.
225. Ahmed M. J., Hameed B. H. Insights into the isotherm and kinetic models for the coadsorption of pharmaceuticals in the absence and presence of metal ions: a review // Journal of environmental management. – 2019. – V. 252. – P. 109617.
226. Li J. et al. Preparation and adsorption properties of magnetic chitosan composite adsorbent for  $\text{Cu}^{2+}$  removal // Journal of Cleaner Production. – 2017. – V. 158. – P. 51-58.
227. Huang Y. et al. Fast and efficient removal of chromium (VI) anionic species by a reusable chitosan-modified multi-walled carbon nanotube composite // Chemical Engineering Journal. – 2018. – V. 339. – P. 259-267.
228. Dou J. et al. Functionalization of carbon nanotubes with chitosan based on MALI multicomponent reaction for  $\text{Cu}^{2+}$  removal // International journal of biological macromolecules. – 2019. – V. 136. – P. 476-485.
229. Zhang L. et al. Highly efficient and selective capture of heavy metals by poly (acrylic acid) grafted chitosan and biochar composite for wastewater treatment // Chemical Engineering Journal. – 2019. – V. 378. – P. 122215.

230. Mallakpour S., Khadem E. Linear and nonlinear behavior of crosslinked chitosan/N-doped graphene quantum dot nanocomposite films in cadmium cation uptake // *Science of the total environment*. – 2019. – V. 690. – P. 1245-1253.
231. Neto J. O. M., Bellato C. R., de Castro Silva D. Iron oxide/carbon nanotubes/chitosan magnetic composite film for chromium species removal // *Chemosphere*. – 2019. – V. 218. – P. 391-401.
232. Ngo H. H. et al. Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water // *Bioresource technology*. – 2015. – V. 182. – P. 353-363.
233. Mohanty A.K., Misra M., Hinrichsen G. // *Macromol. Mater. Eng.* 2000. V. 276–277. Iss. 1. P. 1.
234. Aaliya B., Sunooj K. V., Lackner M. Biopolymer composites: A review // *International Journal of Biobased Plastics*. – 2021. – V. 3. – №. 1. – P. 40-84.
235. Hazrati K. Z. et al. Preparation and characterization of starch-based biocomposite films reinforced by *Dioscorea hispida* fibers // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2021. – V. 15. – P. 1342-1355.
236. Chang I. et al. Review on biopolymer-based soil treatment (BPST) technology in geotechnical engineering practices // *Transportation Geotechnics*. – 2020. – V. 24. – P. 100385.
237. Priyadarshi R. et al. Antimicrobial nanofillers reinforced biopolymer composite films for active food packaging applications-a review // *Sustainable Materials and Technologies*. – 2022. – V. 32. – P. e00353.
238. Роговина С. З. и др. Композиции на основе крахмала и полилактида // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2019. – Т. 61. – №. 3. – С. 226–232.
239. Роговина С. З. и др. Биоразлагаемые полимерные композиции на основе полилактида и целлюлозы // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2016. – Т. 58. – №. 1. – С. 43–52.
240. Роговина С. З. Биоразлагаемые полимерные композиции на основе синтетических и природных полимеров различных классов // *Высокомолекулярные соединения. Серия С*. – 2016. – Т. 58. – №. 1. – С. 68–80.

241. Yan C. et al. Hydrolytic degradation of cellulose-graft-poly (L-lactide) copolymers // *Polymer degradation and stability*. – 2015. – V. 118. – P. 130-136.
242. Lv S. et al. Biodegradation behavior and modelling of soil burial effect on degradation rate of PLA blended with starch and wood flour // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2017. – V. 159. – P. 800-808.
243. Роговина С. З. и др. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе полилактида // *Химическая физика*. – 2019. – Т. 38. – №. 9. – С. 39–46.
244. Wilfred O. et al. Biodegradation of polyactic acid and starch composites in compost and soil // *International Journal of Nano Research*. – 2018. – V. 1. – №. 2. – P. 1–11.
245. Yamano N. et al. Polyamide 4 with long-chain fatty acid groups—Suppressing the biodegradability of biodegradable polymers // *Polymer degradation and stability*. – 2014. – V. 108. – P. 116-122.
246. Li L., Ding S., Zhou C. Preparation and degradation of PLA/chitosan composite materials // *Journal of applied polymer science*. – 2004. – V. 91. – №. 1. – P. 274–277.
247. Claro P. I. C. et al. Biodegradable blends with potential use in packaging: A comparison of PLA/chitosan and PLA/cellulose acetate films // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2016. – V. 24. – P. 363-371.
248. Salazar R. et al. Preparation, characterization and evaluation of antibacterial properties of polylactide-polyethylene glycol-chitosan active composite films // *Polymers*. – 2022. – V. 14. – №. 11. – P. 2266.
249. Lednev I. et al. Development of biodegradable polymer blends based on chitosan and polylactide and study of their properties // *Materials*. – 2021. – V. 14. – №. 17. – P. 4900.
250. Torres-Hernández Y. G. et al. Biological compatibility of a polylactic acid composite reinforced with natural chitosan obtained from shrimp waste // *Materials*. – 2018. – V. 11. – №. 8. – P. 1465.
251. Роговина С. З. и др. Исследование механических свойств, морфологии и биоразлагаемости композиций полилактида с полисахаридами // *Химия растительного сырья*. – 2015. – №. 1. – С. 29–39.

252. Jacobsen S., Fritz H. G. Plasticizing polylactide—the effect of different plasticizers on the mechanical properties // *Polymer Engineering & Science*. – 1999. – V. 39. – №. 7. – P. 1303–1310.
253. Chuayjuljit S. et al. Biodegradable poly (lactic acid)/poly (butylene succinate)/wood flour composites: physical and morphological properties // *Polymer Composites*. – 2017. – V. 38. – №. 12. – P. 2841-2851.
254. Bonartsev A. P. et al. Hydrolytic degradation of poly (3-hydroxybutyrate), polylactide and their derivatives: kinetics, crystallinity, and surface morphology // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2012. – V. 556. – №. 1. – P. 288-300.
255. Haque MM-U, Puglia D., Fortunati E., Pracella M. Effect of reactive functionalization on properties and degradability of poly(lactic acid)/poly(vinyl acetate) nanocomposites with cellulose nanocrystals // *Reactive and Functional Polymers* – 2017. – V. 110 – P. 1–9.
256. Zembouai I. et al. A study of morphological, thermal, rheological and barrier properties of Poly (3-hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/polylactide blends prepared by melt mixing // *Polymer Testing*. – 2013. – V. 32. – №. 5. – P. 842–851
257. Takagi Y. et al. Morphologies and mechanical properties of polylactide blends with medium chain length poly (3-hydroxyalkanoate) and chemically modified poly (3-hydroxyalkanoate) // *Journal of applied polymer science*. – 2004. – V. 93. – №. 5. – P. 2363–2369.
258. Olejnik O., Masek A., Zawadzillo J. Processability and mechanical properties of thermoplastic polylactide/polyhydroxybutyrate (PLA/PHB) bioblends // *Materials*. – 2021. – V. 14. – №. 4. – P. 898.
259. Zhorina L. A., Rogovina S. Z., Iordanskii A. L. Biodegradable Composites Based on Poly (3-hydroxybutyrate) and Polylactide Polyesters Produced from Vegetable Raw Materials // *Polymer Science, Series A*. – 2020. – V. 62. – P. 361-367.
260. Иорданский А. Л., Роговина С. З. и др. Новые фибриллярные композиты на основе биоразлагаемых полиэфиров поли-(3-гидроксибутирата) и полилактида с высокой селективной абсорбцией нефти из водной среды // *Доклады Академии наук*. – 2019. – Т. 487. – №. 5. – С. 528–531.



261. Serafim L. S. et al. Optimization of polyhydroxybutyrate production by mixed cultures submitted to aerobic dynamic feeding conditions // *Biotechnology and bioengineering*. – 2004. – V. 87. – №. 2. – P. 145–160.
262. Xu P. et al. Multifunctional and robust polyhydroxyalkanoate nanocomposites with superior gas barrier, heat resistant and inherent antibacterial performances // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – V. 382. – P. 122864.
263. Garavand F. et al. A comprehensive review on the nanocomposites loaded with chitosan nanoparticles for food packaging // *Critical reviews in food science and nutrition*. – 2022. – V. 62. – №. 5. – P. 1383–1416.
264. Zare M. et al. Smart fortified PHBV-CS biopolymer with ZnO–Ag nanocomposites for enhanced shelf life of food packaging // *ACS applied materials & interfaces*. – 2019. – V. 11. – №. 51. – P. 48309–48320.
265. Giretova M. et al. Polyhydroxybutyrate/chitosan 3D scaffolds promote in vitro and in vivo chondrogenesis // *Applied biochemistry and biotechnology*. – 2019. – V. 189. – P. 556-575.
266. Chen C., Dong L. Biodegradable Blends Based on Microbial Poly (3-Hydroxybutyrate) and Natural Chitosan // *Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources*. – 2008. – P. 227-237.
267. Ikejima T., Yagi K., Inoue Y. Thermal properties and crystallization behavior of poly (3-hydroxybutyric acid) in blends with chitin and chitosan // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1999. – V. 200. – №. 2. – P. 413–421.
268. Chen C. et al. Thermal behavior and intermolecular interactions in blends of poly (3-hydroxybutyrate) and maleated poly (3-hydroxybutyrate) with chitosan // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2005. – V. 43. – №. 1. – P. 35–47.
269. Kolhe P., Kannan R. M. Improvement in ductility of chitosan through blending and copolymerization with PEG: FTIR investigation of molecular interactions // *Biomacromolecules*. – 2003. – V. 4. – №. 1. – P. 173–180.
270. Reddy K. R. et al. Intermolecular hydrogen bondings in the poly (3-hydroxybutyrate) and chitin blends: Their effects on the crystallization behavior and crystal structure of poly (3-hydroxybutyrate) // *Polymer*. – 2015. – V. 75. – P. 141-150.

271. Cao W. et al. Novel biodegradable films and scaffolds of chitosan blended with poly (3-hydroxybutyrate) // *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*. – 2005. – V. 16. – №. 11. – P. 1379–1394.
272. Iordanskii, A. L., Ivantsova, E. L., Kosenko, R. Y., Zernova, Y. N., Rogovina, S. Z., Filatova, A. G., & Zaikov, G. E. Diffusion and structural characteristics of compositions based on polyhydroxybutyrate and chitosan for directed transport of medicinal substances. part 2 // *Bull. Kazan Technol. Univ.* – 2013. – V. 16. – P. 162-164.
273. Вихорева Г. А., Роговина С. З. и др. Изучение фракционного состава хитозана, полученного твердофазным и суспензионным методами // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 1996. – Т. 38. – №. 10. – С. 1781–1785.
274. 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).
275. Жорина Л. А. Роговина, С. З., Прут, Э. В., Кузнецова, О. П., Грачев, А. В., Иванушкина, Иорданский А.Л., Берлин, А. А. Биоразлагаемые композиции на основе полиэфиров поли-(3-гидроксibuтирата) и полилактида, получаемых из растительного сырья // *Высокомолекулярные соединения*. – 2020. – Т. 62. – №. 4. – С. 263-270.
276. Suksut B., Deeprasertkul C. Effect of nucleating agents on physical properties of poly(lactic acid) and its blend with natural rubber.// *J. Polym. Environ.* – 2011. – V. 19. – P. 288.
277. Cheng, S. Z. D. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2nd ed. // Cheng, S.Z.D. Publisher: Elsevier, Amsterdam, the Netherlands. – 2002. – V. 3. – P. 810.
278. Azizi Samir M. A. S., Alloin F. and Sanchez A. Cellulose nanocrystals reinforced poly(oxyethylene). // *Polymer*. – 2004. – V. 45. – P. 4149.

279. Kiziltas A., Gardner D. J., Han Y. and Yang H. Dynamic mechanical behavior and thermal properties of microcrystalline cellulose (MCC)-filled Nylon 6 composites. // *Thermochim. Acta.* – 2011. – V. 519. – P. 38.
280. 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).
281. 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).
282. 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 Fe<sup>III</sup> ion by ternary polylactide–poly-3-hydroxybutyrate–chitosan compositions // *Mendeleev Communications.* – 2021. – V. 31. – №. 1. – P. 104-106.
283. 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-гидроксibuтирата) и хитозана для сорбции ионов железа и хрома // *Высокомолекулярные соединения.* – 2021. – Т. 63. – №. 6. – С. 430–442.
284. 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-гидроксibuтирата) и их композиции с хитозаном // *Все материалы. Энциклопедический справочник.* – 2022. – № 2. – С. 2–8.