

УДК 678:604:539.4:536.4

*І.В. Семенюк <sup>а</sup>, В.В. Кочубей <sup>б</sup>, В.Й. Скорохода <sup>б</sup>, Ю.Я. Мельник <sup>б</sup>, Н.Б. Семенюк <sup>б</sup>,  
Н.І. Корецька <sup>а</sup>, Т.Я. Покинсьброда <sup>а</sup>*

## ТЕМПЕРАТУРНІ І ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМОПЛАСТИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОЛІГІДРОКСИБУТИРАТУ

<sup>а</sup> Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка Національної академії наук України, м. Львів, Україна  
<sup>б</sup> Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна

Досліджено температурні та фізико-механічні властивості полігидроксibuтирату, одержаного під час культивування бактерій штаму *Azotobacter vinelandii* N-14, полілактиду, полі(ε-капролактону) і їх сумішей. Зразки полімерів у вигляді плівок товщиною 50 мкм відливали з 3%-них розчинів біополімерів у хлороформі на пластини зі силікатного скла та піддавали термічному обробленню в повітряному термостаті за температури 110°C упродовж 20 хвилин. Виявлено, що попередня теплове оброблення досліджуваних біодеградабельних полімерів підвищує їх теплостійкість, про що свідчить зміщення їх теплових ефектів плавлення в інтервал вищих температур. Встановлено, що плівки на основі суміші полігидроксibuтирату/полілактиду/полі(ε-капролактону) (20:55:25 мас.%) відзначаються покращеними механічними властивостями. Завдяки присутності в суміші полімерів полі(ε-капролактону), зростає відносне видовження під час розриву плівки з 3% для полігидроксibuтирату до 46% для суміші. Водночас, незважаючи на нижчу міцність під час розтягування, характерну для полі(ε-капролактону), цей показник є вищим для суміші полімерів у порівнянні з полігидроксibuтиратом (38,3 і 33,0 МПа, відповідно). Це пов'язано із високим вмістом полілактиду (55%) у композиції полімерів. Присутність у суміші полі(ε-капролактону) (25%) покращує текучість її розплаву, що дасть змогу зменшити температуру формування виробів. Одержану полімерну суміш рекомендується застосовувати для виготовлення різноманітних пакувальних матеріалів для продуктів харчової, сільськогосподарської та фармацевтичної галузей.

**Ключові слова:** полігидроксibuтират, полілактид, полі(ε-капролактон), термічний аналіз, механічні властивості.

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2022-145-6-80-87

### **Вступ**

На сьогоднішній день синтетичні полімери переважно виробляються з використанням нафтохімічних матеріалів, які не піддаються біодеградації. Кількість пластикових відходів щороку збільшується, що створює серйозну загрозу для навколишнього середовища. Сучасний стан технологічного розвитку та гостра потреба у пошуку доступних рішень визначають зростаючий попит на біодеградабельні матеріали [1].

Протягом останнього десятиліття велика

увага прикута до виробництва поліестерів з використанням різноманітних бактерій. Зростає кількість наукових досліджень, спрямованих на покращення властивостей уже існуючих матеріалів, що біологічно розкладаються, таких як полігидроксiалканоати (PHA) та полілактиди (PLA) [2,3].

Серед найбільш продукованих та комерціалізованих біополімерів у світі полігидроксiалканоати виділяються як стійка альтернатива синтетичним полімерам, оскільки вони можуть бути

© І.В. Семенюк, В.В. Кочубей, В.Й. Скорохода, Ю.Я. Мельник, Н.Б. Семенюк, Н.І. Корецька, Т.Я. Покинсьброда, 2022



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

*I.V. Semeniuk, V.V. Kochubei, V.Y. Skorokhoda, Y.Y. Melnyk, N.B. Semenyuk, N.I. Koretska, T.Y. Pokynbroda*

перетворені у воду та вуглекислий газ у присутності кисню або у метан в анаеробних умовах мікроорганізмами, присутніми у воді та ґрунті [4]. Переваги РНА над полімерами з нафтової сировини полягають у тому, що вони можуть бути синтезовані з поновлюваних джерел вуглецю, біологічно розкладаються та є біосумісними [5]. Найпоширенішим і широко вивченим представником цього сімейства є полігидроксibuтират (PHB), відкритий в 1923 році Лемойном. PHB – це термопластичний полімер із фізичними властивостями, подібними до поліпропілену. Основними його характеристиками є високий ступінь кристалічності, нерозчинність у воді, відносна стійкість до гідролітичної деградації. Для перероблення PHB не потрібно великих кількостей різних додатків, оскільки він добре формується з розчинів і розплавів. Із PHB можна одержувати плівки різної товщини, листи, нитки, а також порожнисті форми та пакувальну тару.

Синтезований бактеріями з поновлюваної сировини полігидроксibuтират є екологічно безпечним, повністю біологічно розкладним, високо гідрофобним, частково кристалічним, термопластичним поліестерним матеріалом [6,7]. Він не містить залишків каталізаторів, як інші синтетичні полімери, є ізотактичним полімером без розгалуження ланцюгів. PHB не розчиняється у воді, але на 100% піддається біологічному розкладанню, має низьку проникність для  $O_2$ ,  $H_2O$  та  $CO_2$ . Завдяки високій кристалічності PHB має відносно високі температури склування і плавлення, однак він є жорстким і крихким і має невисоку стійкість до ударів. Такі властивості PHB обмежують його застосування [8,9].

У літературі є дані про велику кількість різних мономерів і полімерів на їхній основі, які можна застосовувати для створення біодеградабельних композицій з різними властивостями. Серед них кополімери гідроксibuтирату з гідроксигексаноатом та гідроксioктаноатом [10].

Для покращення механічних властивостей полімерів біологічного походження їх модифікують за допомогою зшивання дикумілпероксидом, поєднанням з іншими полімерами, природними волокнами та наноматеріалами [11]. Є відомості про модифікування гомополімеру PHB деякими біодеградабельними полімерами, які добре сумішаються з ним і проявляють пластифікувальні властивості [12,13].

Модифікування мікробних полімерів покращує їх властивості та робить їх перспективним для застосування в багатьох галузях життє-

діяльності людини.

Мета роботи полягала у створенні термопластичного полімерного матеріалу на основі суміші біодеградабельних полімерів полігидроксibuтирату, полілактиду і полі( $\epsilon$ -капролактону) та дослідженні їх термічних і механічних властивостей.

#### *Експериментальна частина*

У роботі використовували полігидроксibuтират бактерій штаму *Azotobacter vinelandii* N-14, одержаний у відділі хімії і біотехнології ВФХГК ІнФОВ ім. Л.М. Литвиненка НАН України за методиками, описаними в роботах [7,14,15]; полілактид комерційний Ingeo Biopolymer виробництва компанії NatureWorks (США); полі( $\epsilon$ -капролактон) комерційний CAPA виробництва компанії Perstork (США).

Об'єктами досліджень були зразки: 1 – PHB; 2 – PHB термооброблений за температури  $110^\circ\text{C}$  упродовж 20 хв; 3 – PLA; 4 – PLA термооброблений за температури  $110^\circ\text{C}$  упродовж 20 хв; 5 – PCL; 6 – суміш (PHB/PLA/PCL) за масового співвідношення компонентів (25:55:20).

Культивування бактерій *Azotobacter vinelandii* N-15 здійснювали на середовищах Ешбі та Бурка [7] з м'ясою як джерелом вуглецю, в колбах Ерленмеєра (750 мл) на ротаційній качалці (220 об./хв) за температури  $30 \pm 2^\circ\text{C}$ , рН 6,9–7,2, тривалість 48 год. Як інокулянт використовували 24 год культуру з експоненційної фази, вирощену на середовищі Ешбі з м'ясою (3 мас.%), титр клітин  $2 \cdot 10^8$  КУО/см<sup>3</sup>, 10 об.%.

Біомасу одержували центрифугуванням при 6000 об./хв протягом 20 хв. Далі ополіскували фізіологічним розчином (0,9 мас.%), 20 хв центрифугували, осад збирали, висушували в сушильній шафі за температури  $60^\circ\text{C}$  протягом 24 год до постійної маси, охолоджували, зберігали в ексікаторі до подальшого використання. Для руйнування клітинної стінки бактерій висушені клітини обробляли киплячим ізопропіловим спиртом протягом 20 хв, та на ультразвуковій бані GT Sonic VGT-6250 (China) двічі протягом 8 хв. Вилучення PHB із біомаси здійснювали методом екстракції хлороформом за співвідношення PHB:хлороформ=1:100 за температури  $35^\circ\text{C}$  під час перемішування впродовж 10 год. Одержаний екстракт відділяли від клітинного залишку фільтруванням. Після цього з екстракту відганяли основну масу хлороформу. До залишку додавали подвійний об'єм ізопропілового спирту для осадження PHB. Твердий залишок відділяли від суміші розчинників, сушили в сушильній шафі за температури  $60^\circ\text{C}$  протя-

гом 24 год до постійної маси.

Під час термічного оброблення зразки витримували в повітряному термостаті за температури 110°C упродовж 20 хв і охолоджували до кімнатної температури. Термічна обробка здатна впливати на ступінь кристалічності полімерів, термічну стійкість та теплостійкість полімерів.

Комплексний термічний аналіз полімерних матеріалів здійснювали на дериватографі Q-1500D в інтервалі температур 20–700°C при вільному доступі повітря в піч. У термічних дослідженнях знаходили втрату маси зразків під час нагрівання (термогравіметрія – TG), швидкість втрати маси (диференційна термогравіметрія – DTG), теплові ефекти (диференційний термічний аналіз – DTA). Дослідження здійснювали в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 3°C/хв в повітрі. Маса зразків становила в середньому 200 мг. Еталонною речовиною був алюміній оксид.

Індивідуальні полімери PHB, PLA, PCL та їхні суміші PHB/PLA/PCL розчиняли в хлороформі (концентрація полімеру 3%) за температури 70°C під час перемішування протягом 1 год. Одержані розчини виливали на підготовлені пластини з силікатного скла з обмежувальною рамкою, які були встановлені на горизонтальну поверхню, з подальшим випаровуванням розчинника за кімнатної температури протягом 48 год. Одержані плівки товщиною (50±5) мкм висушували у вакуумній термошафі ВШ-0.035 для видалення залишків розчинника за температури 60°C упродовж 2 год.

Зразки з індивідуальних біодеградабельних полімерів на основі їх суміші у вигляді циліндрів діаметром 9,40±0,05 мм, висотою 7,0±0,1 мм відливали за допомогою машини литтєвої вертикальної МЛВ-32 за температури 175°C і тиску 0,5 МПа протягом 10 хв, а потім охолоджувати при такому ж тиску. Густина матеріалів вимірювали згідно з ASTM D 792.

Визначення показника текучості розплаву (ПТР) термопластичних матеріалів виконували згідно ASTM D1238 за допомогою пластометра ИИРТ-А, використовуючи капіляр діаметром 2,095 мм, довжиною 8,0 мм за температури 190°C (PHB і PCL) і 210°C (PLA і суміш PHB/PLA/PCL) під навантаженням 2,16 кг; час відсікання проб становив 15 с. Вимірювання твердості матеріалів за Шором D виконували згідно з ASTM D 2240 за допомогою цифрового твердоміра «Shore D Durometer», обладнаного спеціальним штативом для навантаження (5 кг). Представлені результати є середніми з п'яти тестів.

Механічні властивості плівок під час розтягування визначали згідно ASTM D 638 за допомогою універсальної випробувальної машини «Kimura Machinery» RT-601U за швидкості розтягування зразків 50 мм/хв. Визначали їх міцність під час розтягування та відносне видовження під час розриву. Для випробувань використовували не менше 5 зразків кожної полімерної плівки.

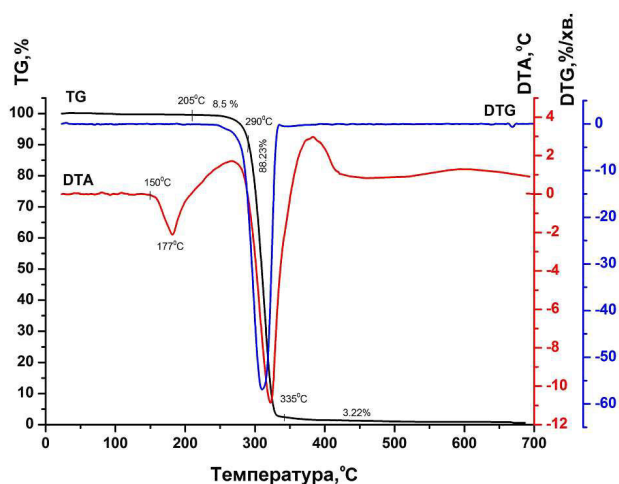
#### *Результати та обговорення*

Результати термічного аналізу досліджуваних зразків біодеградабельних полімерів і суміші на їх основі подані у вигляді термограм (рисунок) і табульованих даних (табл. 1).

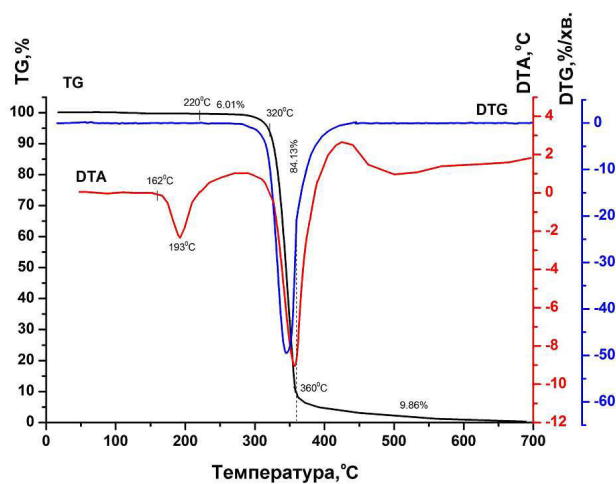
На кривій DTA полігідроксибутирату (рисунок, зразок 1) у температурному інтервалі 150–205°C на першій стадії термолізу з'являється ендотермічний ефект, з максимумом за температури 177°C, який відповідає плавленню зразка [7]. Цей процес не супроводжується втратою маси зразка.

Плавлення полігідроксибутирату, який зазнав термічної обробки (рисунок, зразок 2), відбувається в температурному інтервалі 162–220°C. Йому відповідає поява ендотермічного ефекту на кривій DTA, з максимумом за температури 193°C. Слід відмітити, що зразок 2 відзначається вищою теплостійкістю у порівнянні із зразком 1. Про це свідчить зміщення температурного інтервалу плавлення цього зразка в бік вищих температур. Зростання теплостійкості зразка 2 можна пояснити збільшенням ступеня його кристалічності, викликаного дією підвищених температур. На другій стадії термолізу в температурному інтервалі 205–320°C у зразках 1 і 2 починаються термоокисні та деструктивні процеси. Вони супроводжуються втратою маси зразків 1 (8,5%) і 2 (6,0%) та появою незначних екзотермічних ефектів на кривих DTA. На третій стадії термолізу, в температурному інтервалі 290–360°C, у зразках 1 і 2 відбуваються глибокі деструктивні процеси, яким відповідає інтенсивна втрата маси зразків і поява глибоких ендотермічних ефектів на кривих DTA.

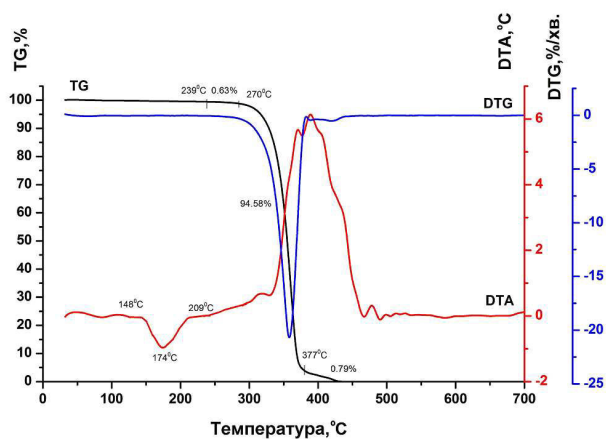
Слід відзначити, що зразок 2, який зазнав термічного оброблення, має більшу термічну стійкість. Початок інтенсивної втрати маси цього зразка (320°C), у порівнянні із зразком 1 (290°C), зміщений в бік вищих температур. Максимум ендоефекту деструкції зразка 2 проявляється на кривій DTA за більш високих температур (356°C) у порівнянні із зразком 2 (321°C). Глибокі деструктивні процеси зразків 1 і 2 завершуються формуванням карбонізованого залишку, який



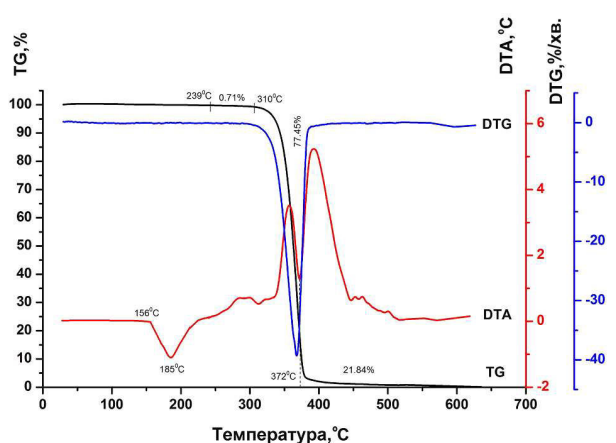
Зразок 1 – PHB



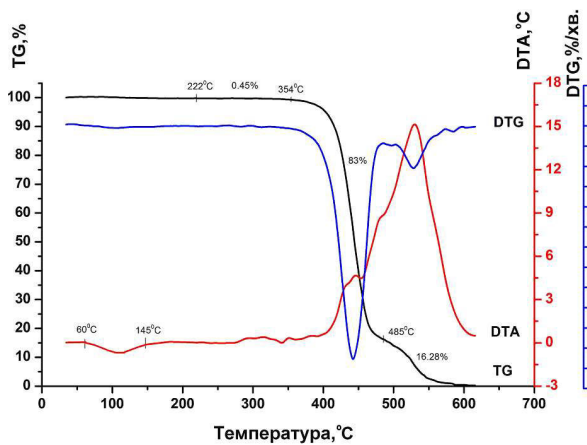
Зразок 2 – PHB термооброблений



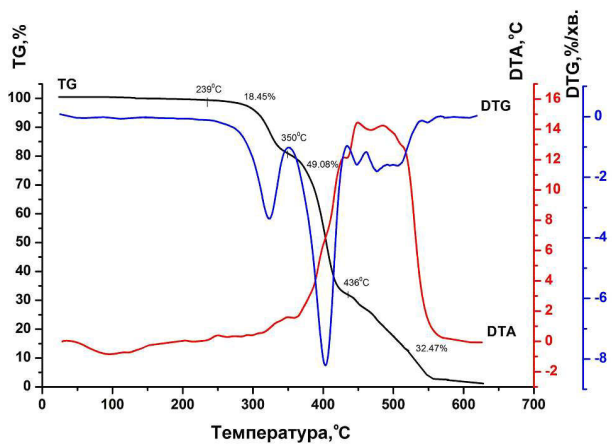
Зразок 3 – PLA



Зразок 4 – PLA термооброблений



Зразок 5 – PCL



Зразок 6 – PHB/PLA/PCL (25:55:20)

Термограми зразків біополімерів. TG – термогравіметрія; DTA – диференційний термічний аналіз; DTG – диференційна термогравіметрія

Таблиця 1

## Результати термічного аналізу зразків 1–6

Зразок	Стадія	Температурний інтервал, °C	Втрата маси, %
1 – PHB	I	150–205	–
	II	205–290	
	III	290–335	88,2
	IV	335–700	3,2
2 – PHB термооброблений	I	162–220	–
	II	220–320	6,0
	III	320–360	84,1
	IV	360–700	9,9
3 – PLA	I	115–239	–
	II	239–270	0,6
	III	270–377	94,6
	IV	377–600	4,8
4 – PLA термооброблений	I	125–239	–
	II	239–310	0,7
	III	310–372	77,4
	IV	372–600	21,8
5 – PCL	I	60–145	–
	II	222–354	0,4
	III	354–485	83,0
	IV	485–600	16,3
6 – Суміш PHB/PLA/PCL (25:55:20)	I	60–239	2,9
	II	239–350	18,4
	III	350–436	49,1
	IV	436–600	29,6

згорає в температурному інтервалі 335–700°C на четвертій стадії термолізу.

На кривій DTA полілактиду (рисунок, зразок 3) у температурному інтервалі 148–209°C на першій стадії термолізу з'являється чіткий ендотермічний ефект з максимумом за температури 174°C, який відповідає плавленню PLA [5].

Плавлення термообробленого полілактиду (рисунок, зразок 4) відбувається в температурному інтервалі 156–226°C. Цьому процесу відповідає поява ендотермічного ефекту на кривій DTA з максимумом за температури 185°C. Процеси плавлення зразків 3 і 4 не супроводжуються втратою маси біополімерів.

Слід відзначити, що зразок 4 має вищу теплостійкість. Максимум ендотермічного ефекту цього зразка зміщений в бік вищих температур. На другій стадії термолізу в температурному інтервалі 239–310°C у зразках 3 і 4 починаються термоокисні та деструктивні процеси. Вони супроводжуються втратою маси зразків 3 (0,6%) і 4 (0,7%) і появою незначних екзотермічних ефектів на кривих DTA. На третій стадії термолізу в температурному інтервалі 270–377°C у зразках 3 і 4 відбуваються активні деструктивні та

термоокисні процеси, які супроводжуються згоранням залишків. Їм відповідає інтенсивна втрата маси зразків і поява стрімких екзотермічних ефектів на кривих DTA.

Зразок 4 є термічно стійкіший, ніж зразок 3. Початок інтенсивної втрати його маси (310°C) у порівнянні із зразком 3 (270°C) зміщений в бік вищих температур. Йому відповідає поява менш стрімкого екзотермічного ефекту на кривій DTA.

Термічний розклад зразка 4 супроводжується формуванням значного піролітичного залишку (21,8%), який згорає на четвертій стадії термолізу в температурному інтервалі 372–600°C. Піролітичний залишок зразка 3 (4,8%) згорає в температурному інтервалі 377–600°C.

За результатами термічних досліджень можна стверджувати, що зразки 2 і 4, які зазнали термічної обробки, відзначаються вищою тепло- та термостійкістю, у порівнянні із зразками 1 і 3. Зростання термічної стійкості цих зразків може свідчити про формування в них під час нагрівання щільніших структур з більшим ступенем кристалічності.

Термоліз полікапролактону (рисунок, зразок 5) відбувається впродовж чотирьох стадій.

На першій стадії в температурному інтервалі 60–145°C відбувається плавлення матеріалу. Цьому процесу відповідає поява ендотермічного ефекту на кривій DTA, яка не супроводжується втратою маси зразка. На другій стадії термолізу в температурному інтервалі 222–354°C у зразку 5 відбуваються початкові термоокисні процеси, які супроводжуються незначною втратою маси (0,45%). На кривій DTA з'являється незначний екзотермічний ефект. На третій стадії термолізу в температурному інтервалі 354–485°C у зразку 5 розвиваються активні термоокисні та деструктивні процеси. Вони супроводжуються стрімкою втратою маси зразка (83%), глибоким екстремумом на кривій DTG й екзотермічним ефектом на кривій DTA. На четвертій стадії термолізу в температурному інтервалі 485–600°C відбувається згорання піролітичного залишку зразка. Цей процес супроводжується стрімким екзотермічним ефектом на кривій DTA, з максимумом за температури 545°C.

Слід відзначити, що PCL (рисунок, зразок 5) порівняно з PHB і PLA, відзначається вищою термічною стійкістю. Початок інтенсивної втрати маси цього зразка (354°C), порівняно зі зразками 1 (290°C) і 3 (270°C) зміщений в бік вищих температур.

На термограмі зразка суміші PHB/PLA/PCL у температурному інтервалі 60–239°C на першій стадії термолізу спостерігається поява широкого ендотермічного ефекту без вираженого максимуму, який відповідає розм'якшенню та плавленню компонентів зразка 6. Форма ефекту може свідчити про багатокомпонентність системи та складність процесів, які в ній відбуваються. На кривій TG на цій ділянці температур не спостерігається втрата маси. Втрата маси (18,45%) зразка 6 у температурному інтервалі 239–350°C на другій стадії термолізу, ймовірно, зумовлена термоокисною деструкцією найменш стійкого компоненту композиції – PLA. Цей процес супроводжується відхиленням каналу DTA в бік екзотермічних ефектів. Інтенсивна втрата маси

(49,08%) зразка 6 спостерігається в температурному інтервалі 350–436°C. Вона зумовлена перебігом глибоких деструктивних і термоокисних процесів компонентів композиції, які завершуються згоранням залишків деструкції. На кривій DTA у цьому температурному інтервалі з'являється стрімкий екзотермічний ефект. У температурному інтервалі 436–620°C відбувається згорання піролітичного залишку зразка. Цей процес супроводжується стрімким екзотермічним ефектом на кривій DTA із подвійним максимумом і значною втратою маси зразка (32,47%).

Слід відзначити, що суміш полімерів (рисунок, зразок 6) порівняно із PHB (рисунок, зразок 1), характеризується вищою термічною стійкістю, що розширює температурні межі перероблення полігідроксибутирату в подібних сумішах.

У табл. 2 подано технологічні та фізико-механічні властивості досліджених біодеградабельних полімерних матеріалів.

Як видно із результатів, наведених в табл. 2, наявність у суміші 25% PCL значно підвищує текучість термопластичного матеріалу і його еластичність порівняно з PHB і PLA. При цьому міцність плівки залишається на високому рівні і є лише не значно меншою порівняно з полілактидним матеріалом.

Результати, подані в табл. 2, показують, що значення твердості суміші PHB/PLA/PCL були нижчими, ніж у чистого PHB, що може бути пов'язано із зменшенням кристалічної ділянки в суміші полімерів.

#### **Висновки**

За даними термічних досліджень можна зробити висновок, що внаслідок теплового оброблення полігідроксибутирату і полілактиду вдається одержати біодеградабельні термопластичні полімерні матеріали з упорядкованішою кристалічною структурою. Про це свідчить зміщення теплових ефектів плавлення досліджених біодеградабельних полімерів в бік ви-

Таблиця 2

#### **Властивості біодеградабельних термопластичних полімерних матеріалів**

Показник	Значення			
	полімер			
	PHB	PLA	PCL	PHB/PLA/PCL (20:55:25)
Густина, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	1,22	1,24	1,10	1,20
Показник текучості розплаву, ПТР <sub>(Т, Р)</sub> , г/10 хв	14±1	8±1	28±2	19±2
Твердість за Шором, HS (D), од. тв.	82±2	66±2	18±1	57±2
Міцність під час розтягування, $\sigma$ , МПа	33,0±2,5	50,2±3,5	18,0±1,5	38,3±3,7
Відносне видовження під час розриву, $\epsilon$ , %	3±0,5	3,5±0,3	430±30	46±5

щик температур. Однак, зростання ступеня кристалічності біополімерів, зазвичай, супроводжується зростанням їх крихкості, жорсткості та зменшенням механічної міцності.

Цих недоліків певною мірою позбавлена суміш PHB/PLA/PCL. Присутність у полімерній матриці композиції 25% PCL надає їй значної еластичності. Відносне видовження під час розриву плівок на основі цієї суміші більше ніж на порядок перевищує даний показник PHB і PLA. Значний вміст у композиції PLA (55%) зумовлює високий показник міцності на розрив плівок на основі суміші PHB/PLA/PCL у порівнянні з полігідроксибутиратом і полікапролактоном. Присутність у суміші PCL (25%) покращує текучість розплаву, що характеризує поведінку полімеру у в'язкотекучому стані під час перероблення його у виробі методами лиття під тиском, екструзії, тощо. Суміш PHB/PLA/PCL відзначається достатньо високою термічною стійкістю і починає деградувати за температур, вищих 239°C.

Таким чином, змінюючи склад суміші біодеградабельних полімерів PHB/PLA/PCL, можна отримувати полімерні матеріали різноманітного призначення, зокрема пакувальних, з широким спектром температурних і фізико-механічних властивостей. Ці біорозкладні полімери можуть сприяти вирішенню проблеми утилізації відходів пластмас та виробів з них.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Plastic waste inputs from land into the ocean* / Jambeck J.R., Geyer R., Wilcox C., Siegler T.R., Perryman M., Andrady A., Narayan R., Law K.L. // *Science*. – 2015. – Vol.347. – P.768-771.
2. *Karamanlioglu M., Preziosi R., Robson G.* Abiotic and biotic environmental degradation of the bioplastic polymer poly(lactic acid): a review // *Polym. Degrad. Stab.* – 2017. – Vol.137. – P.122-130.
3. *Elastoplastic properties of polylactide composites with finely divided fillers* / Masyuk A., Kysil Kh., Katruk D., Skorokhoda V., Bilyi L., Humenetskyi T. // *Mater. Sci.* – 2020. – Vol.56. – P.319-326.
4. *Khanna S., Srivastava A.* Recent advances in microbial polyhydroxyalkanoates // *Process Biochem.* – 2005. – Vol.40. – P.607-619.
5. *Averous L., Pollet E.* Biodegradable polymers // *Environmental Silicate Nano-Biocomposites*. – London: Springer, 2012. – P.13-39.
6. *Controlled degradation of polyhydroxybutyrate via alcoholysis with ethylene glycol or glycerol* / Spitalsky Z., Lacik I., Lathova E., Janigova I., Chodak I. // *Polym. Degrad. Stab.* – 2006. – Vol.91. – No. 4. – P.856-861.
7. *Biosynthesis and characteristics of polyhydroxyalkanoates*. 1. *Polyhydroxybutyrates of Azotobacter vinelandii N-15* / Semeniuk I., Pokynbroda T., Kochubei V., Midyana H., Karpenko O., Skorokhoda V. // *Chem. Chem. Technol* – 2020. – Vol.14. – No. 4. – P.463-467.
8. *Processability modifications of poly(3-hydroxybutyrate) by plasticizing, blending, and stabilizing* / Wang L., Zhu W., Wang X., Chen X., Chen G.Q., Xu K. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2008. – Vol.107. – No. 1. – P.166-173.
9. *Lagaron J.M., Lopez-Rubio A.* Nanotechnology for bioplastics: opportunities, challenges and strategies // *Trends Food Sci. Technol.* – 2011. – Vol.22. – P.611-617.
10. *Recent advances and the application of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) as tissue engineering materials* / Wang L., Du J., Cao D., Wang Y. // *J. Macromol. Sci. Part A.* – 2013. – Vol.50. – P.885-893.
11. *Polyester-based (bio)degradable polymers as environmentally friendly materials for sustainable development* / Rydz J., Sikorska W., Kyulavska M., Christova D. // *Int. J. Mol. Sci.* – 2015. – Vol.16. – No. 1. – P.564-596.
12. *Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications* / Mekonnen T., Mussone P., Khalil H., Bressler D. // *J. Mater. Chem. A.* – 2013. – Vol.43. – No. 1. – P.13379-13398.
13. *Bio-based packaging: materials, modifications, industrial applications and sustainability* / Reichert C., Bugnicourt E., Coltelli M., Cinelli P., Lazzeri A., Canesi I., Braca F., Martinez B., Alonso R., Agostinis L., et al. // *Polymers*. – 2020. – Vol.12. – P.1558-1593.
14. *Biosynthesis products of Pseudomonas sp. PS-17 strain metabolites*. 1. *Obtaining and thermal characteristics* / Semeniuk I., Kochubei V., Skorokhoda V., Pokynbroda T., Midyana H., Karpenko E., Melnyk V. // *Chem. Chem. Technol* – 2020. – Vol.14. – No. 1. – P.26-31.
15. *Biosynthesis and characteristics of metabolites of Rhodococcus erythropolis AU-1 strain* / Semeniuk I., Koretska N., Kochubei V., Lysyak V., Pokynbroda T., Karpenko E., Midyana H. // *J. Microbiol. Biotechnol. Food Sci.* – 2022. – Vol.11. – No. 4. – P.1-5.

Надійшла до редакції 18.08.2022

## TEMPERATURE AND PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF THERMOPLASTIC MATERIALS BASED ON POLYHYDROXYBUTYRATE

I.V. Semeniuk <sup>a</sup>, V.V. Kochubei <sup>b</sup>, V.Y. Skorokhoda <sup>b</sup>, Y.Y. Melnyk <sup>b</sup>, N.B. Semenyuk <sup>b,\*</sup>, N.I. Koretska <sup>a</sup>, T.Y. Pokynbroda <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels of the Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry named after L.M. Lytvynenko of National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, Ukraine

<sup>b</sup> Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

\* e-mail: igorsem777@gmail.com

The temperature and physical-mechanical properties of polyhydroxybutyrate obtained during the cultivation of *Azotobacter vinelandii* N-14 bacteria strain, polylactic acid, poly( $\epsilon$ -caprolactone) and their blends were studied. Polymer samples in the form of films with a thickness of 50  $\mu$ m were cast on silicate glass plates applying 3% solutions of biopolymers in chloroform and subjected to heat treatment in an air thermostat at the temperature of 110°C for 20 minutes. It was found that the previous heat treatment of the studied biodegradable polymers increases their heat resistance which is evidenced by the shift of their thermal effects of melting to higher temperature area. It was determined that films based on polyhydroxybutyrate/polylactic acid/poly( $\epsilon$ -caprolactone) (20:55:25 wt.%) blend possesses improved mechanical properties. The film relative elongation at break increases from 3% to 46% for polyhydroxybutyrate and for the mixture, respectively. This is explained by the presence of poly( $\epsilon$ -caprolactone) polymers in above mixture. At the same time, despite the lower tensile strength characteristic which are typical of poly( $\epsilon$ -caprolactone), this value is higher for the polymer blends than for polyhydroxybutyrate (38.3 and 33.0 MPa, respectively). This is due to the high polylactic acid content (55%) in the polymer composition. The presence of poly( $\epsilon$ -caprolactone) (25%) in the blend improves the fluidity of its melt which will enable to reduce the temperature of product formation. The derived polymer mixture is recommended for the manufacturing of various packaging materials for food, agricultural and pharmaceutical products.

**Keywords:** polyhydroxybutyrate; polylactic acid; poly( $\epsilon$ -caprolactone); thermal analysis; mechanical properties.

### REFERENCES

- Jambeck JR, Geyer R, Wilcox C, Siegler TR, Perryman M, Andrady A, et al. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*. 2015; 347: 768-771. doi: 10.1126/science.1260352.
- Karamanlioglu M, Preziosi R, Robson GD. Abiotic and biotic environmental degradation of the bioplastic polymer poly(lactic acid): a review. *Polym Degrad Stab*. 2017; 137: 122-130. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2017.01.009.
- Masyuk AS, Kysil KhV, Katruk DS, Skorokhoda VI, Bilyi LM, Humenetskyi TV. Elastoplastic properties of polylactide composites with finely divided fillers. *Mater Sci*. 2020; 56: 319-326. doi: 10.1007/s11003-020-00432-y.
- Khanna S, Srivastava AK. Recent advances in microbial polyhydroxyalkanoates. *Process Biochem*. 2005; 40: 607-619. doi: 10.1016/j.procbio.2004.01.053.
- Averous L, Pollet E. Biodegradable polymers. In: Averous L, Pollet E, editors. *Environmental Silicate Nano-Biocomposites*. Green Energy and Technology. London: Springer; 2012. p. 13-39. doi: 10.1007/978-1-4471-4108-2\_2.
- Spitalsky Z, Lacik I, Lathova E, Janigova I, Chodak I. Controlled degradation of polyhydroxybutyrate via alcoholysis with ethylene glycol or glycerol. *Polym Degrad Stab*. 2006; 91: 856-861. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.06.019.
- Semeniuk I, Pokynbroda T, Kochubei V, Midyana H, Karpenko O, Skorokhoda V. Biosynthesis and characteristics of polyhydroxyalkanoates. 1. Polyhydroxybutyrates of *Azotobacter vinelandii* N-15. *Chem Chem Technol*. 2020; 14(4): 463-467. doi: 10.23939/chcht.14.04.463.
- Wang L, Zhu W, Wang X, Chen X, Chen GQ, Xu K. Processability modifications of poly(3-hydroxybutyrate) by plasticizing, blending, and stabilizing. *J Appl Polymer Sci*. 2008; 107: 166-173. doi: 10.1002/app.27004.
- Lagaron JM, Lopez-Rubio A. Nanotechnology for bioplastics: opportunities, challenges and strategies. *Trends Food Sci Technol*. 2011; 22: 611-617. doi: 10.1016/j.tifs.2011.01.007.
- Wang L, Du J, Cao D, Wang Y. Recent advances and the application of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) as tissue engineering materials. *J Macromol Sci Part A*. 2013; 50: 885-893. doi: 10.1080/10601325.2013.802540.
- Rydz J, Sikorska W, Kyulavska M, Christova D. Polyester-based (bio)degradable polymers as environmentally friendly materials for sustainable development. *Int J Mol Sci*. 2015; 16(1): 564-596. doi: 10.3390/ijms16010564.
- Mekonnen T, Mussone P, Khalil H, Bressler D. Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications. *J Mater Chem A*. 2013; 43: 13379-13398. doi: 10.1039/C3TA12555F.
- Reichert CL, Bugnicourt E, Coltelli MB, Cinelli P, Lazzeri A, Canesi I, et al. Bio-based packaging: materials, modifications, industrial applications and sustainability. *Polymers*. 2020; 12: 1558. doi: 10.3390/polym12071558.
- Semeniuk I, Kochubei V, Skorokhoda V, Pokynbroda T, Midyana H, Karpenko E, et al. Biosynthesis products of *Pseudomonas* sp. PS-17 strain metabolites. 1. Obtaining and thermal characteristics. *Chem Chem Technol*. 2020; 14(1): 26-31. doi: 10.23939/chcht.14.01.026.
- Semeniuk I, Koretska N, Kochubei V, Lysyak V, Pokynbroda T, Karpenko E, et al. Biosynthesis and characteristics of metabolites of *Rhodococcus erythropolis* AU-1 strain. *J Microbiol Biotechnol Food Sci*. 2022; 11(4): 1-5. doi: 10.55251/jmbfs.4714.