

А.С. Масюк, Х.В. Кисіль, В.Й. Скорохода, Д.С. Катрук, Б. І. Куліш, В.Є. Левицький
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ БІНАРНИХ СУМІШЕЙ ПОЛІЛАКТИДІВ. ОГЛЯД

<https://doi.org/10.23939/ctas2020.02.146>

Розглянуто технологічні особливості одержання біодеградабельних бінарних сумішей полілактиду з полігидроксibuтиратом, полікапролактоном, термопластичним крохмалем, полібутиленадипат-котерефталатом, полібутиленсукцинатом, полібутиленсукцинат-коадіпатом. Виявлено вплив полімерних додатків на фізико-механічні, теплофізичні, технологічні властивості та здатність до біодеградації і біосумісності отриманих матеріалів. Розглянуто основні можливі способи підвищення технологічної сумісності компонентів біодеградабельних бінарних сумішей на основі полілактиду.

Ключові слова: біополімери, полілактид, бінарні суміші, біодеградація, сумісність.

Вступ

Полілактид (полімолочна кислота, ПЛА) на даний момент є найбільш широко дослідженим та використовуваним біодеградабельним полімером – аліфатичним поліестером. Завдяки своїм перевагам, таким, як відмінна біосумісність, нетоксичність, конкурентоспроможна вартість перероблення стандартними методами та хороші фізико-механічні властивості (прозорий термопластичний полімер з високим модулем пружності (3000–4000 МПа), границею міцності на розрив 50–70 МПа та високими бар'єрними властивостями) ПЛА є провідним біоматеріалом для широкого використання у медицині і біотехнології (контрольована доставка ліків, інженерія тканин та судин, імплантація). Проте найбільша перспектива ПЛА у заміні “класичних” полімерів на основі нафти, таких як полістирол (ПС), поліетиленерефталат (РЕТ), поліетилен (ПЕ) та поліпропілен (ПП) в широкому спектрі використання [1-3].

ПЛА за багатьма своїми властивостями за кімнатної температури близький до орієнтованого ПП, але має на 20 % меншу густину і більш високий модуль пружності на згин. Вироби з ПЛА характеризуються високою жорсткістю, прозорістю і блиском, нагадують в цьому відношенні полістирол. Збереження форми виробів після зминання або кручення на 50 % вище порівняно з ПП. У Європі, де ПЛА використовується в найбільш широких масштабах, харчове пакування з нього випускають такі компанії, як Linpac, Huhtamaki, PRC Group.

Крім зазначених вище переваг, ПЛА також має ряд серйозних недоліків, які обмежують його виробництво та використання в різних напрямках. Ці обмеження, в основному, обумовлені суттєво низькою ударостійкістю 13–35 кДж/м² та ударною вязкістю, низькою швидкістю кристалізації, що перешкоджає його технологічності, здатності до формування та пінистості [4–10]. Проте основним недоліком ПЛА є відносно низька робоча температура (низька теплова деформаційна стійкість і висока температура кристалізації 50–55 С°), що значно обмежує його використання за відносно низьких температур та при температурах > 60 С° [9–12].

Для покращення експлуатаційних властивостей ПЛА, регулювання його біодеградабельності та здешевлення кінцевих продуктів існує два загальноприйняті шляхи модифікування ПЛА: створення композитів з неорганічними наповнювачами (тальк, крейда, гідроксиапатит тощо) [13–16] та одержання сумішей ПЛА з іншими полімерами, як суміщення у в'язкотекучому стані так і кополімеризація. Значного поширення набувають бінарні суміші ПЛА як з іншими біодеградабельними полімерами так і з класичними термопластами залежно від кінцевого використання отриманого матеріалу. Бінарні суміші ПЛА з іншими полімерами дозволяють усунути основні недоліки полілактиду як промислового полімеру так і направлено регулювати його властивості, зокрема параметри біодеградації (швидкість, умови, кінцеві продукти тощо).

Фізико-хімічні закономірності модифікування полілактиду біодеградбельними полімерами

Для підвищення експлуатаційних характеристик ПЛА, надання виробам та матеріалам на його основі необхідних технологічних та біодеградабельних властивостей його змішують з іншими полімерами. Процес модифікування розглядають в трьох основних напрямках: хімічному, що полягає в кополімеризації лактиду з іншими мономерами лактонового типу, гідрофільними макромонамерами або мономерами з функціональними групами (аміно- та карбонові групи); фізичному – змішування ПЛА з іншими матеріалами та фізико-хімічному – комбінації даних методів. Найбільш економічно та технологічно доцільним вважається метод фізичного модифікування. Однак, для такого модифікування полілактиду характерний вплив ряду чинників, а саме фізичних та фізико-хімічних, що безпосередньо базуються на технологічній і термодинамічній сумісності компонентів, як наслідок відмінностей у хімічній та фізичній будові полімерів, міжфазових характеристик компонентів сумішей тощо.

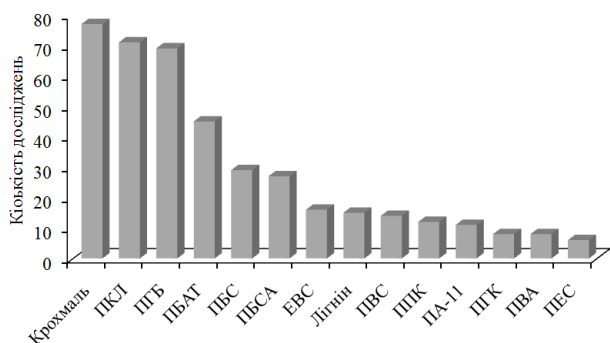


Рис. 1. Кількість досліджень бінарних ПЛА вмісних сумішей з іншими біополімерами (ПКЛ - полікапролактон; ПГБ - полігідроксибутират; ПБАТ - полібутиленадипат-ко-терефталат; ПБС - полібутиленсукцианат; ПБСА - полібутиленсукцианат-ко-адіпат; ЕВС - етилен вініловий спирт, ПВС - полівініловий спирт, ППК - поліпропіленкарбонат, ПА-11 - поліамід 11; ПГК - полігліколева кислота; ПВА - полівінілацетат, ПЕС - поліетиленсукцианат)

Останні 10 років дослідження активно беруть вектор в напрямку дослідження композитів і матеріалів на основі сумішей, зазвичай бінарних, полілактиду і інших біополімерів

(біодеградабельних та отриманих з відновлювальної сировини). Основним класифікаційним параметром таких матеріалів являється поняття біодеградабельності – руйнування за короткий час (від кількох місяців до двох років) мікроорганізмами. На рис. 1 зображена кількість досліджень бінарних сумішей полілактиду з іншими біополімерами [17].

Як бачимо, широке використання як модифікатори полілактиду знайшли крохмаль та термопластичний крохмаль, полігідроксибутират, полікапролактон, полібутиленадипат-ко-терефталат, полібутиленсукцианат, полібутиленсукцианат-коадіпат та інші полімери. Тому детальніше розглянемо особливості властивостей сумішей ПЛА та інших біодеградабельних полімерів.

Суміші ПЛА з крохмалем

Відзначається, що крохмаль з полілактидом може бути суміщений у вигляді як неактивного наповнювача так і у вигляді полімеру – термопластичного крохмалю. У випадку використання наповнювача – крохмалю до таких сумішей додають додатково компатибілізатори. Основним способом отримання таких бінарних сумішей є суміщення у в'язкотекучому стані на спеціальних змішувачах або у двошнекових екструдерах.

Зокрема у роботі отримані матеріали ПЛА/ крохмаль з використанням реакційноздатних компатибілізаторів: малеїнового ангідриду та малеїзованого термопластичного крохмалю. Відзначається, що введення таких компатибілізаторів суттєву підвищує гомогенність суміші, при цьому відзначається значне зростання ступеня кристалічності отриманого матеріалу на 25–30 %. Слід відзначити що введення крохмалю і компатибілізаторів дещо знижує температуру склування полілактиду на 2–5 °С. Нижче наведено СЕМ фотографії отриманих сумішей (рис. 2.) [18].

Також відзначено вплив крохмалю на біодеградабельність отриманих матеріалів. Зокрема, для чистих сумішей біодеградабельність збільшується зі зростанням вмісту крохмалю. При цьому, суміші отримані з використанням малеїнового ангідриду, демонструють більшу біологічну деградацію і більшу швидкість деградації порівняно з немодифікованими сумішами.

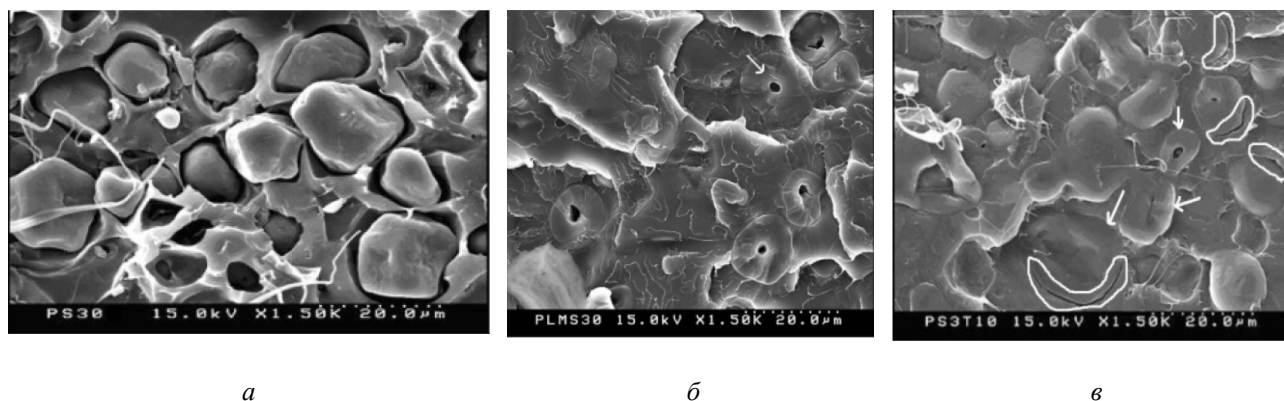


Рис. 2. СЕМ фотографії сумішей полілактид-крохмаль 70/30 % мас.
Компатибілізатор: а – без компатибілізатора; б – малеїновий ангідрид 3 % мас.; в – малеїнізований термопластичний крохмаль 10 % мас.

Проте, найбільш перспективним з точки зору створення біодеградабельних бінарних сумішей на основі ПЛА є термопластичний крохмаль. ТПК – це матеріал, який отримують внаслідок руйнування структури крохмалю в присутності низького вмісту води під дією теплових та механічних сил за наявності пластифікаторів, які майже не випаровуються під час переробки [19]. Крім здатності до біологічного розкладу ТПК має кілька переваг: це поновлюваний та гнучкий матеріал, який здатний до пластифікації і переробки за допомогою стандартного обладнання литтям під тиском, екструзійним видуданням, екструзією, пресуванням [20–23], при цьому крохмаль як матеріал має низьку вартість, і відзначається поширеністю та доступністю сільськогосподарських культур необхідних для його виготовлення.

Однак, до основних недоліків ТПК можна віднести його здатність до ретроградації та незадовільні механічні властивості, особливо у

вологому чи дуже сухому середовищі [24]. Одна з проблем застосування ТПК пов'язана з його відносно низькою температурою склування.

Виявлено, що введення крохмалю до полілактиду призводить до зміни ряду характеристик ПЛА, зокрема водопоглинання. Разом з тим, збільшувалися швидкість кристалізації та ступінь кристалічності ПЛА, при цьому відбувається зниження його температури плавлення [25].

Проведені дослідження механічних властивостей сумішей ПЛА/термопластичний крохмаль, пластифікатором якого був гліцерин, основні результати досліджень наведено в табл. 1.

Як бачимо, додавання термопластичного крохмалю до полілактиду призводить до зменшення міцності під час розривання, модуля пружності та ударної міцності. Такий вплив пов'язаний із малою технологічною сумісністю ПЛА і ТПК, а також деяким переходом пластифікатора – гліцерину з ТПК в полілактиду.

Таблиця 1

Фізико-механічні властивості бінарних сумішей ПЛА/термопластичний крохмаль

Вміст термопластичного Крохмалю, % мас	Модуль пружності, МПа	Міцність під час розривання, МПа	Відносне видовження під час розривання, %	Ударна міцність за Шарпі, КДж/м ²
0	3174	52	3,3	4,2
20	2393	35	6,7	2,9
40	1777	21	5,3	2,1
60	814	11	2,7	1,8
80	272	6	13	1,5
100	62	5	95,8	2,4

Для покращення властивостей сумішей ТПК/ПЛА, перш за все в'язкості та пластичності, до сумішей ПЛА/крохмаль додають пластифікатори (поліетиленгліколь (ПЕГ), полікапролактон). Додавання ПЕГ має позитивний вплив на процес кристалізації та знижує температуру склування ПЛА, тим самим покращуючи технологічність полілактиду з частинками крохмалю [26]. Низькомолекулярний ПЕГ має більший пластифікаційний ефект і збільшує швидкість кристалізації ПЛА, хоча надмірна пластифікація призводить до зменшення водостійкості, ударної міцності, міцності на розрив, модуля пружності та пластичності кінцевої суміші. З іншого боку, високомолекулярні ПЕГи дають погану плас-

тифікацію і властивості кінцевої суміші погіршуються [27]. Під час використання ПКЛ спостерігалось покращення ударостійкості. Також відзначається, що крохмаль поводить себе як нуклеаційний агент в полілактиді [28].

Для підвищення сумісності ПЛА/крохмаль практикують ведення широкого ряду органічних речовин (3-хлоропропіл триметоксисилану, 1,6-диізоціанатогексану, епоксидованої соєвої олії (ЕСО) тощо. Особливу увагу привертає епоксидована соєва олія як новий реакційноздатний компатибілізатор для суміші ПЛА/крохмаль. Досліджено вплив такого компатибілізатора на механічні властивості бінарних сумішей ПЛА/крохмаль (рис. 3).

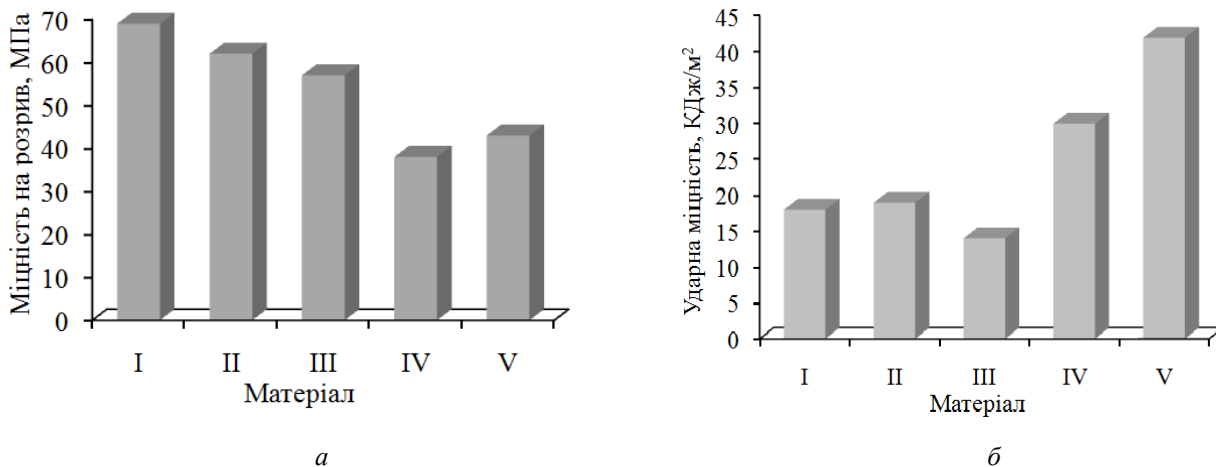


Рис. 3. Вплив компатибілізатора – епоксидованої соєвої олії на міцність під час розривання (а) і ударну міцність (б) сумішей ПЛА/крохмаль: I – чистий ПЛА; II – суміш ПЛА з 10 % мас. ЕСО; III – суміш ПЛА з 10 % мас. крохмалю; IV – суміш ПЛА з 10 % мас. крохмалю і 10 % мас. ЕСО; V – суміш ПЛА з 10 % мас. малеїзованого крохмалю і 10 % мас. ЕСО.

Як бачимо, додавання компатибілізатора сприяє суттєвому зростанню ударної міцності композитів ПЛА/крохмаль та зменшує негативний вплив ТПК на міцність під час розривання. Відзначається також, що використання ЕСО сприяє підвищенню відносного видовження під час розривання таких матеріалів та покращує їх здатність до перероблення.

Суміші полілактиду з полігідроксибутиратом (ПГБ)

Полігідроксибутират є гомополімером 3-гідроксибутирату і є найпоширенішим полімером з ряду полігідроксиалконатів. Він має кристалізацію під час нагрівання. Ряд досліджень показав, що суміші ПЛА/ПГБ добре змішуються при використанні ПЛА з низькою молекулярною

масою, але вони не змішуються при високому значенні ММ полілактиду [29–31].

Згідно з дослідженнями, ферментативне розкладання в гомогенізованих сумішах відбувалося швидше, ніж в погано змішаних і частково змішаних сумішах. Було також виявлено, що кінетика гідролітичної деградації може контролюватися молекулярною масою змішуваних полімерів [32]. З іншого боку, виявлено, що суміші ПЛА/ПГБ були не гомогенізованими, але дуже сумісними. Досліджено, що кристалізація ПЛА посилювалася в присутності ПГБ зі швидкою кінетикою, а біорозчинність покращувалася зі збільшенням вмісту ПГБ. Пластичність, ударостійкість та міцність ПЛА може бути підвищена до 4 і 2 разів, відповідно, при змішуванні з 20 мас. % ПГБ. Зокрема в дослідженні [33]

відзначено фізико-механічні властивості суміші ПЛА/ПГБ з вмістом останнього до 20 % мас. (рис. 4.). Відзначається зростання міцності під час розривання і модуля пружності одержаних матеріалів.

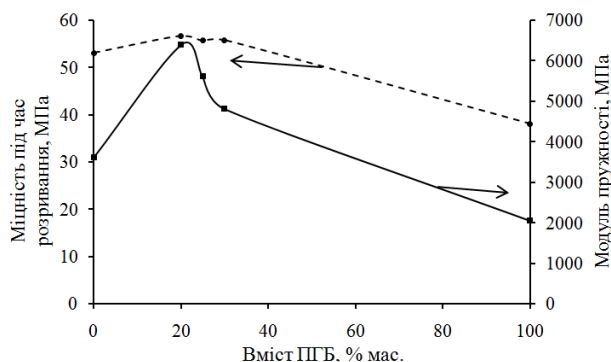


Рис. 4. Механічні властивості сумішей ПЛА/ПГБ

Виявлено вплив різних компатибілізаторів на механічні властивості ПЛА/ПГБ суміші, ударну в'язкість і гнучкість. Було використано дикумілпероксид в якості зшиваючого агента, та Larol 108 в якості поліестерного пластифікатора, а також олігомер молочної кислоти як пластифікатор [34]. Ці ж дослідження показали, що ПГБ дає підсилюючий ефект матриці ПЛА а, отже, покращує бар'єрні характеристики щодо кисню і водостійкість поверхні.

Суміші полілактиду з полікапролактоном (ПКЛ)

ПКЛ – синтетичний термопластичний напівкристалічний аліфатичний поліестер, який є біодеградабельним та біосумісним. На відміну від полілактиду, ПКЛ має велике видовження під час розривання і хороші фізико-механічні показники, окрім міцності на розрив. Введення ПКЛ може покращити пластичність і в'язкість ПЛА, одночасно підвищуючи міцність на розрив

полікапролактону. Завдяки їх біорозчинності та нетоксичним властивостям запропоновано суміші ПЛА/ПКЛ в основному для біомедичних застосувань, таких як системи контролюваного вивільнення ліків та створення імплантів [35–36]. В таблиці 2 наведені фізико-механічні властивості бінарних сумішей ПЛА/ПКЛ.

Японські вчені широко досліджували поведінку гідролізу та біодеградації плівок сумішей ПЛЛА (L-ізомеру ПЛА)/ПКЛ у забуференому фосфатом розчині. Вони показали, що хоча обидва полімери гідролізуються і руйнуються дуже повільно (ПКЛ значно повільніше), проте додавання 25 мас. % ПКЛ значно прискорило гідроліз суміші та підвищило ступінь деградації через збільшення концентрації кінцевих карбоксильних груп. Однак, гідроліз був значно сповільнений при використанні 75 мас. % ПКЛ. Такий ефект спостерігається за рахунок дифузії води в дисперсній фазі ПЛА по межах безперервного гідрофобного ПКЛ. Також швидкість деградації ліпази – каталізатора ферментації різко знизилася за рахунок підвищення концентрації ПЛА [37, 38].

Виявлено, що ПКЛ має кращу термічну стабільність, ніж ПЛА, і додавання ПЛА не впливає ні на термічну, ні на ферментативну деградацію ПКЛ [39]. Досліджено деградацію мембран ПЛА/ПКЛ у фосфатному буферному розчині [40]. Деградовані молекули ПЛА демонстрували більш високі швидкості кристалізації завдяки зниженій молекулярній масі та підвищеній молекулярній рухливості і формують кристаліти ПЛЛА більш стійкі до гідролізу [37]. Мембрани, що містять 20 мас. % ПКЛ характеризуються повільнішою швидкістю деградації. При вимірюванні механічних властивостей волокон ПЛА/ПКЛ під час деградації спостерігалось зниження міцності на розрив зі зменшенням молекулярної маси.

Таблиця 2

Вплив вмісту полікапролактону на фізико-механічні властивості полілактиду

Вміст, ПКЛ % мас.	Міцність під час розривання, МПа	Відносне видовження під час розривання, %	Модуль пружності, МПа
0	51,3	6,6	1085
10	47,3	19,2	1066
15	42,8	17,0	949
20	41,5	26,6	995
25	39,9	46,6	980
30	32,3	27,8	881
100	40,6	1996,0	220

Встановлено, що додавання ПКЛ підвищує швидкість кристалізації та кристалічність ПЛА, бо дисперговані частинки ПКЛ можуть поводитись як гетерогенні нуклеаційні агенти для ПЛА. У цьому контексті, коли частинки ПКЛ були рівномірно дисперговані в межах ПЛА, швидкість кристалізації ще більше зростала із більш рівномірною сферолітовою морфологією [41].

Також проведені дослідження механічних властивостей за використання компатибілізаторів у сумішах ПЛА/ПКЛ. Змішування ПКЛ з ПЛА збільшувало видовження при розриві та в'язкість ПЛА та погіршувало його міцність на розтяг і жорсткість. Виявлено, що заданий вміст кополімеру може бути відповідним сумісником в сумішах ПЛА/ПКЛ та може призвести до більш тонких морфологій ПКЛ-крапель із покращеною пластичністю. Використання поліетиленоксиду-поліпропіленоксиду-поліетиленоксиду як три-блок кополімеру не тільки підвищує пластичність і ударну міцність, але і може також покращити жорсткість і міцність на розрив сумішей ПЛА/ПКЛ. З іншого боку, [42] дослідження продемонстрували, що додавання малеїнізованого полілактиду до суміші може покращити видовження при розриві при оптимізованому вмісті малеїнізованого полілактиду, при цьому він також збільшував жорсткість сумішей.

Суміші ПЛА з полібутиленадипат-котерефталатом

Полібутиленадипінат-котерефталат (ПБАТ) – це аліфатичний ароматичний кополімер, що має високу гнучкість і в'язкість та має хороші перспективи суміщення з ПЛА, перш за все для зменшення його крихкості та підвищення ударної в'язкості. Температура склування і плавлення становлять -35 та 120 °C відповідно [43]. Властивість до значних відносних деформацій ПБАТ сильно відрізняється від ПЛА, зокрема, деформація складає понад 600 %, а модуль пружності – приблизно 15 МПа, що робить його подібним на термопластичні еластомери. Криві видовження-деформації для сумішей ПЛА/ПБАТ показують, що значення деформації при розриві збільшувалось із збільшенням вмісту ПБАТ, але значення напруження при розриві демонстрували зворотну тенденцію (рис.5.).

Дослідження показали, що підготовлена суміш ПЛА/ПБАТ з використанням двошнекового екструдера, в результаті продемонструвала, що видовження при розриві збільшу-

вались із зростанням вмісту ПБАТ, хоча міцність на розрив і модуль зменшилися [43]. Встановлено, що давання ПБАТ також прискорює швидкість кристалізації полілактиду. Виявлено, що без використання будь-якого компатибілізатора, введення до 25 мас. % ПБАТ у високомолекулярний аморфний ПЛА з допомогою двошнекового екструдера можна було досягти і підвищити пластичність суміші на ≈ 265 %. [44] Спостерегалось [45], що при збільшенні вмісту ПБАТ в сумішах з 10 до 20 мас. %, пластичність ПЛА/ПБАТ суміші різко зросла приблизно з 10 до 300 % [45]. При цьому, міжфазна адгезія між ПЛА та ПБАТ може бути значно покращена з використанням ультразвукової обробки.

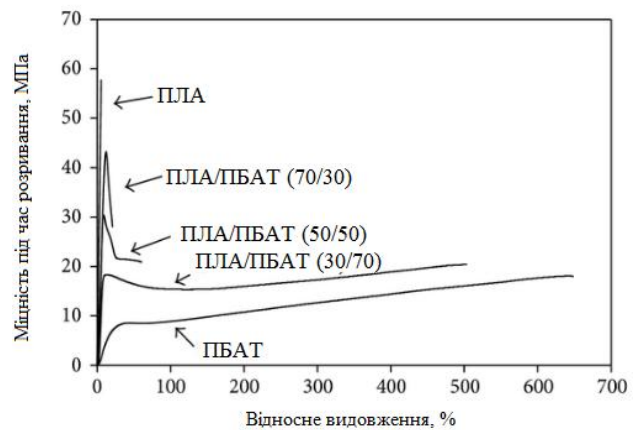


Рис. 5. Криві деформації при розтягуванні сумішей ПЛА/ПБАТ

У цей же час, відзначається, що введення значної кількості ПБАТ в полілактид майже не впливає на температуру теплової деформації одержаного матеріалу (рис 6). А у випадку термооброблених матеріалів відзначається навіть зниження стійкості ПЛА до теплового впливу, що очевидно, обумовлено зменшенням кристалічної фази суміші ПБАТ/ПЛА.

Вплив різних добавок, як пластифікаторів так і компатибілізаторів на властивості сумішей ПЛА/ПБАТ був описаний в ряді досліджень [46]. Зокрема, відзначається, що додавання АТВС (до 30 мас. %) в якості пластифікатора, може збільшити видовження при розриві суміші ПЛА/ПБАТ до 300 %. [47]. Також відомо, що суміші на основі епоксидної дії Joncryl SE збільшують напруження при розриві (до 135 %) і стійкість до плавлення ПЛА/ПБАТ суміші [48]. Виявлено, що додаток – Joncryl збільшує в'язкість і зменшує розмір дисперсної фази ПЛА у матриці ПБАТ [49].

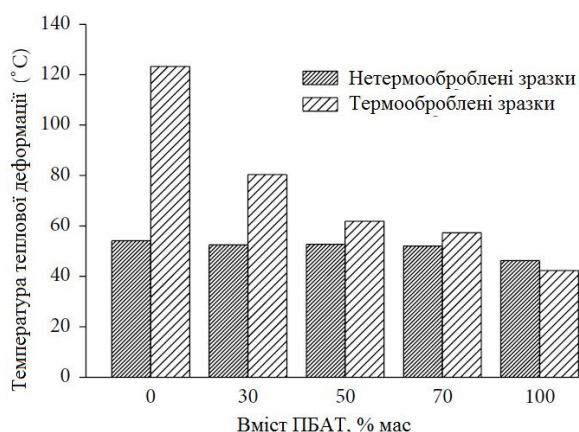


Рис. 6. Вплив вмісту ПБАТ і додаткового термооброблення на температуру теплової деформації сумішей ПЛА/ПБАТ.

Іншими дослідниками виявлено вплив фталевого ангідриду та біоксазоліну як компатибілізаторів на механічні властивості та морфологію сумішей ПЛА/ПБАТ [50]. Введення невеликих кількостей ангідриду або біоксазоліну збільшили видовження при розриві до ~ 515 % за рахунок зменшених розмірів доменів, при цьому не впливаючи на міцність під час розривання [51].

Виявлено, що використання гліцидилметакрилату збільшувало поверхневу адгезію між ПЛА та ПБАТ, що покращило технологічну сумісність фаз і, як наслідок, реологічні властивості. Видовження при розриві також збільшувалася до 180 %, при цьому не впливаючи на міцність під час розривання. Більше того, відзначається підвищення ударної міцності в 3 рази [52]. Використання 2,5-диметил-2,5-ді(трет-бутилперокси)гексану як реакційноздатного компатибілізатора сприяло зменшенню розмірів доменів і збільшило видовження при розриві до 30 %, при цьому ударна міцність збільшилась у 30 разів. Використовуючи той же компатибілізатор, було відзначено, що в'язкість суміші зростає із більшою поверхневою адгезією фаз, а видовження при розриві підвищувалось до 60 % [53].

Включення епоксифункціонального стиролового акрилу як реакційноздатного сумісника збільшувало ударну в'язкість сумішей у 3 рази та видовження при розриві до 150 %. Використання DCP як реакційноздатного сумісника зменшило розміри домену ПБАТ, покращило його міжфазну адгезію з ПЛА, видовження при розриві збільшилося до ~ 300 % при розтягуванні, міцність залишалася без змін [54–55]. Було показано,

що використання етилен-метилакрилат-гліцидилметакрилату як компатибілізатора сприяє отриманню дуже жорсткої багатокомпонентної суміші ПЛА/ПБАТ/ЕМА-ГМА (75 мас. %:10 мас. %:15 мас. %) з покращеною ударною в'язкістю близько 62 кДж/м², що приблизно в 13 разів більше, ніж у бінарної суміші ПЛА/ПБАТ, що містить 10 мас % ПБАТ [55].

Досліджено реологічні та міжфазні властивості ПЛА/ПБАТ з фіксованим масовим співвідношенням 75/25, використовуючи також різні технології обробки та ПЛА з різною молекулярною масою [56]. Було розраховано коефіцієнт поверхневого натягу ПЛА та ПБАТ, що становив ~ 1,2 мН/м. Ці дані також підтвердили, що при потоці зсуву може відбуватися коалесценція крапель ПБАТ і контролюватися за допомогою реології, а також можна передбачити ефект злиття. Встановлено, що коефіцієнт поверхневого натягу ПЛА та ПБАТ міг би бути низьким ” 0,6 мН/м, в суміші з низькомолекулярним ПЛА.

Виявлено зростання швидкості кристалізації ПЛА у присутності частинок ПБАТ, що також призвело до підвищення ступеня кристалічності ПЛА. При цьому відзначається зменшення температури плавлення ПЛА з підвищенням вмісту ПБАТ, що може бути пов'язано зі знизеним ступенем досконалості кристалів ПЛА або частковою змішуваністю між ПЛА та ПБАТ, що також підтверджено зниженням температури склування ПЛА у сумішах [57].

Встановлено, що АТВС поведився як пластифікатор і збільшував загальну швидкість кристалізації сумішей ПЛА/ПБАТ. [58] На противагу цьому виявлено, що використання тетрабутилтітанату (ТБТ) в якості сумісника зменшило швидкість кристалізації ПЛА за рахунок переетерифікації [59].

У незмішуваних сумішах ПЛА/ПБАТ термічна деградація відбулася шляхом переетерифікації. Хоча деградація може впливати на такі властивості, як в'язкість розплаву, утворення ПЛА/ПБАТ кополімеру шляхом переетерифікації може зменшити міжфазний натяг між ПЛА/ПБАТ і, таким чином, розмір домену ПБАТ може бути зменшено через збільшення сумісності внаслідок реакції переетерифікації.

Суміші ПЛА з полібутиленсукцинатом

Полібутиленсукцинат (ПБС) – біодеградабельний аліфатичний поліестер з високою гнучкістю, відмінною ударною міцністю, термо-

хімічною стійкістю, хорошою технологічністю; це біополімер з $T_c -35^\circ\text{C}$ і $T_g \sim 114^\circ\text{C}$.

Було досліджено морфологію та змішуваність сумішей ПЛА/ПБС з різними варіантами композицій, приготованими з використанням методу – змішування у розплаві. З використанням ДСК і рентгеноструктурного аналізу, виявлено, два аморфні стани та два чіткі піки плавлення ПЛА та ПБС без співкристалізації між двома полімерами [60, 61]. З іншого боку, негативне значення параметра взаємодії Флорі-Хагінса вказувало на повну змішуваність. З використанням модульного ДСК було визначено температуру склування сумішей, отримані дані вказували на не змішуваність полімерів, проте результати реологічних досліджень виявили часткову сумісність між ПЛА та ПБС, коли вміст ПБС був нижче 20 мас. %. Також було визначено коефіцієнт поверхневого натягу ПЛА/ПБС, який складає $\sim 3,5$ мН/м.

Дослідження за допомогою моделі Пальєрне показали що ПБС і ПЛА є термодинамічно несумісними і не змішуваними, визначений міжфазний натяг при 190°C $\sim 1,1$ мН/м. Виявлено, що кристалізація ПЛА також покращилася в присутності ПБС за рахунок ефекту розплавленої фази ПБС під час кристалізації розплаву суміші або утворенню додаткових центрів кристалізації під час холодної кристалізації ПЛА.

Завдяки додаванню ПБС до полілактиду вдалось підвищити його пластичність, в'язкість та ударну міцність. Відзначається покращення пластичності ПЛА на понад 250 % за введення лише 10 мас. % ПБС, що було обумовлено формуванням фібрильної фази ПБС [62]. У сумішах з 20 мас. % ПБС та за додаванням нуклеатора кристалізації – дицимил пероксиду, ударна міцність і відносна деформація під час розривання сумішей були значно підвищені зі значеннями ~ 30 кДж/м² та 250 % відповідно, одночасно зросла і міцність на розрив від 55 до ~ 80 МПа.

Встановлено, що використання 0,5 мас. % лізинтризоціанату в якості компатибілізатора дозволило покращити ударну міцність сумішей ПЛА/ПБС (10 мас. %) з ~ 18 кДж/м² до ~ 70 кДж/м². Показник текучості розплаву також суттєво зменшився з 25 до ~ 3 г/10 хв при 200°C . У цей же час, використання малеїнізованого ПЛА як реакційноздатного компатибілізатора збільшило відносну деформацію при розриві сумішей з

20 мас. % ПБС, від 240 % до ~ 390 %, одночасно підвищуючи міцність під час розривання.

Також була досліджена біосумісність сумішей ПЛА/ПБС [63], зокрема відзначається, що кінцеві суміші мають задовільну біосумісність *in vitro* та *in vivo*. Крім того, суміші ПЛА/ПБС проявляли пластичну поведінку з поступовими втратами міцності і модуля пружності в процесі їх біологічної деградації. Виявлено, що введення ПБС знижує біодеградабельність полілактиду, в наслідок впливу на його морфологію, зокрема збільшення ступеня кристалічності. Проте відзначається, ступінь деградації понад 90 % через 17 днів, який досягається всіма зразками у аеробних умовах промислового компостування (58°C , 50 % RH).

Суміші ПЛА

з полібутиленсукцинат-коадіплатом

Полібутиленсукцинат-коадіплат (ПБСА) – це аліфатичний рандомний кополіестер, який, як і ПБАТ, має високу пластичність та ударну міцність, хороші термо- і хімічну стійкість і високу технологічність, T_c і T_g відповідно становлять ~ 45 і 90°C . Перші дослідження сумішей ПЛА/ПБСА показали, що додавання ПБСА покращує ударну міцність ПЛА, але призводить зменшення міцності на розрив і модуля пружності, і майже не впливає на відносне видовження під час розривання [64]. Ряд інших досліджень, показали, що додавання 30 мас. % ПБСА дозволило тільки збільшити видовження під час розривання на 6 %. Однак, відносне видовження під час розривання суміші з 25 мас. % ПБСА можна було б покращити на 150 % при приготуванні у внутрішньому змішувачі із заданим часом перемішування [65].

Слід відзначити, що використання компатибілізаторів у сумішах ПЛА/ПБСА є малодослідженим. Використання октавінільних POSS (vPOSS) та епоксид-циклогексилу POSS (ePOSS) як компатибілізаторів для ПЛА/ПБС, показали, що обидва POSS при цьому збільшували швидкість кристалізації ПЛА і лише ePOSS покращив реологічні властивості сумішей [66]. Інші дослідження [67] також повідомили про підвищення міцності розплаву та деформації тверднення за допомогою використання епоксиду Joncyl в суміші ПЛА/ПБС (70/30 % мас.) [67]. Стверджують, що надтверді суміші ПЛА/ПБСА виготовляли за допомогою *in-situ* реактивних

речовин сумісних за допомогою СЕ на основі епоксиду Joncryl. Видовження на розрив сумішей PLA / PBSA з розширювачем ланцюга, збільшеним до 200 % при цьому ударна сила зросла в 8 разів. В іншому дослідженні виявлено, що ТЕС як сумісний стабілізатор значно зменшив розміри домену PBSA і, отже, покращив вплив міцність (~ 3 рази) і подовження при розриві (до 200 %). Крім того, отримані суміші демонстрували більш тривалий час релаксації відповідно через розслаблення форми крапель. Розраховано коефіцієнт поверхневого натягу ПЛА та ПБСА, що був відносно високим, в межах 5,3–6,1 та 3,8–5,2 мН/м.

Висновки

У даному розділі розглянуто технологічні особливості одержання найбільш досліджуваних біодеградабельних бінарних сумішей полілактиду. Визначено, що найперспективнішими біодеградабельними полімерними додатками до полілактиду є полігідроксибутират, полікапролактон, термопластичний крохмаль, полібутиленадипат-котерефталат, полібутиленсукцинат, полібутиленсукцинат-коадипат. Виявлено можливість регулювання фізико-механічних теплофізичних, технологічних властивостей та здатності до біодеградації і біосумсності отриманих бінарних сумішей зміною їх компонентного складу та природою полімерних додатків. Встановлено, що більшість бінарних біодеградабельних сумішей на основі полілактиду відзначаються низькою технологічною сумісністю компонентів та необхідністю введення в такі матеріали компатибілізаторів.

References

1. Garlotta, A (2002) literature review of poly (lactic acid), *J. Poly. Environ.* 9, 63–84. <https://doi.org/10.1023/A:1020200822435>.
2. R.G. Sinclair, (1996) The case for polylactic acid as a commodity packaging plastic, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* 33, 33–585. <https://doi.org/10.1080/10601329608010880>.
3. D.W. Grijpma, A.J. Pennings, (1994) (Co)polymers of L-lactide, 2. Mechanical properties, *Macromol. Chem. Phys.* 195, 1649–1663. <https://doi.org/10.1002/macp.1994.021950516>.
4. R. Auras, B. Harte, S. Selke, (2014) An overview of polylactides as packaging materials. *Macromol. Biosci.* 4, 835–864. <https://doi.org/10.1002/mabi.200400043>.
5. R.E. Drumright, P.R. Gruber, D.E. Henton, (2000) Polylactic acid technology. *Adv. Mater.* 12, 1841–1846.

[https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200012\)12:23b1841::AID-ADMA1841N3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200012)12:23b1841::AID-ADMA1841N3.0.CO;2-E).

6. M. Nofar, C.B. Park, (2014) Poly (lactic acid) foaming. *Prog. Polym. Sci.* 39, 1721–1741. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.04.001>.
7. B. Gupta, N. Revagade, J. Hilborn, (2007) Poly (lactic acid) fiber: an overview, *Prog. Polym. Sci.* 32, 455–482. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.01.005>.
8. L.T. Lim, R. Auras, M. Rubino, (2008) Processing technologies for poly (lactic acid). *Prog. Polym. Sci.* 33, 820–852. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004>.
9. S. Saeidlou, M.A. Huneault, H. Li, C.B. Park, (2012) Poly (lactic acid) crystallization. *Prog. Polym. Sci.* 37, 1657–1677. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.07.005>.
10. R.M. Rasal, A.V. Janorkar, D.E. Hirt, (2010) Poly (lactic acid) modifications. *Prog. Polym. Sci.* 35, 338–356. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003>.
11. J. Dorgan, J. Janzen, M. Clayton, S. Hait, D. Knauss, (2005) Melt rheology of variable L-content poly(lactic acid). *J. Rheol.* 49, 607–619. <https://doi.org/10.1122/1.1896957>.
12. J. Dorgan, J. Williams, (1999) Melt rheology of poly(lactic acid), entanglement and chainarchitecture effects. *J. Rheol.* 43, 1141–1155. <https://doi.org/10.1122/1.551041>.
13. V. E. Levytskyi, A. S. Masyuk, L. M. Bilyi, T. Bialopiotrowicz, T. V. Humenetskyi & A. M. Shybanova (2020) Influence of Silicate Nucleation Agent Modified with Polyvinylpyrrolidone on the Morphology and Properties of Polypropylene. *Materials Science.* 55, 555–562.
14. Masyuk A.S., Kysil Kh.V., Katruk D.S., Skorokhoda V.Y., Bilyy L.M., Humenetskyi T.V. (2020) Pruzhno-plastychni vlastyvoli polilaktydnykh kompozytiv z dribnodispersnyy napovnyuvachamy // *Fizyko-khimichna mekhanika materialiv.* 56, 31–38.
15. Lee Tin Sin Bee Soo Tuen *Poly(lactic Acid) 2nd Edition. A Practical Guide for the Processing, Manufacturing, and Applications of PLA.* - Oxford:William Andrew, 2019. – 422 p.
16. Maria Laura, Di Lorenzo RenéAndrosch *Industrial Applications of Poly(lactic acid).* – Cham:Springer, 2018. –228 p.
17. Mohammadreza Nofar, Dilara Sacligil, Pierre J. Carreau, Musa R. Kamal, Marie-Claude Heuzey (2019) Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications. *International Journal of Biological Macromolecules.* 307–360.
18. Woo Yeul Jang, Boo Young Shin†, Tae Jin Lee, and Ramani Narayan (2007) Thermal Properties and Morphology of Biodegradable PLA/Starch Compatibilized Blends. *J. Ind. Eng. Chem.* 13, 457–464.
19. Bastioli, C., (2001) Global status of the production of biobased packaging materials. *Starch/Starke.* 53, 351–355.
20. Lescher, P., Jayaraman, K., Bhattacharyya, D. (2009) Water-free blending of thermoplastic starch and polyethylene for rotomoulding. *Starch/Starke.* 61, 43–45.

21. Pyspaddass, H. A., Marx, D. B., Hanna, M. A., (2008) Effects of extrusion temperature and plasticizers on the physical and functional properties of starch films. *Starch/Starke*. 60, 527–538.
22. Mihai, M., Huneault, M. A., Favis, B. D., Li, H., (2007) Extrusion foaming of semi-crystalline PLA and PLA/thermoplastic starch blends. *Macromol. Biosci*. 7, 907–920.
23. Wilpiszewska, K., Szychaj, T., (2006) Thermal plasticization of starch by extrusion in the presence of plasticizers. *Polimery (Warsaw, Poland)* 51, 327–332.
24. Ma, X., Yu, J., (2004) Studies on the properties of formamide plasticized-thermoplastic starch. *Acta Polym. Sin.* 2, 240–245.
25. Xie, F. W., Yu, L., Liu, H. S., Chen, L., (2006) Starch modification using reactive extrusion. *Starch/Starke* 58, 131–139.
26. S. Jacobsen, H.G. Fritz, (1996) Filling of poly(lactic acid) with native starch. *Polym. Eng. Sci.* 36, 2799–2804. <https://doi.org/10.1002/pen.10680>.
27. D.W. Grijpma, R.D.A. Van Hofslot, H. Supèr, A.J. Nijenhuis, A.J. Pennings, (1994) Rubber toughening of poly(lactide) by blending and block copolymerization, *Polym. Eng. Sci.* 34, 1674–1684, <https://doi.org/10.1002/pen.760342205>.
28. G. Biresaw, C.J. Carriere, (2001) Correlation between mechanical adhesion and interfacial properties of starch/biodegradable polyester blends. *J. Polym. Phys. Part. B* 39, 920–930. <https://doi.org/10.1002/polb.1067.abs>.
29. E. Blümm, A.J. Owen, (1995) Miscibility, crystallization, and melting of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(L-lactide blends). *Polymer* 36, 4077–4081. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)90987-D](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)90987-D).
30. Ohkoshia, H. Abeb, Y. Doi, (2000) Miscibility and solid-state structures for blends of poly [(S)-lactide] with atactic poly[(R,S)-3-hydroxybutyrate], *Polymer*. 41, 5985–5992. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00781-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00781-8).
31. L. Zhang, C. Xiong, X. Deng, (1996) Miscibility, crystallization, and morphology of poly(β-hydroxybutyrate)/poly(D,L-lactide) blends, *Polymer*. 37, 235–241, [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)81093-7](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)81093-7).
32. A.P. Bonartsev, A.P. Boskhomodgiev, A.L. Iordanskii, G.A. Bonartseva, A.V. Rebrov, T.K. Makhina, V.L. Myshkina, S.A. Yakovlev, E.A. Filatova, E.A. Ivanov, D.V. Bagrov, G.E. Zaikov (2012) Hydrolytic degradation of poly(3-hydroxybutyrate), polylactide and their derivatives: kinetics, crystallinity, and surface morphology. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 556, 288–300, <https://doi.org/10.1080/15421406.2012.635982>.
33. J. Zhang, H. Sato, T. Furukawa, H. Tsuji, I. Noda, Y. Ozaki (2006) Crystallization behaviors of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(L-lactic acid) in their immiscible and miscible blends. *J. Phys. Chem.* 110, 24463–24471. <https://doi.org/10.1021/jp065233c>
34. I. Armentano, E. Fortunati, N. Burgos, F. Dominici, F. Luzi, S. Fiori, A. Jimenez, K. Yoon, j. Ahn, S. Kang, J.M. Kenny (2015) Processing and characterization of plasticized PLA/PHB blends for biodegradable multiphase systems. *Express Polym Lett.* 9,583–596, <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2015.55>.
35. M.A. Woodruff, D.W. Hutmacher, (2010) The return of a forgotten polymer— polycaprolactone in the 21st century. *Prog. Polym. Sci.* 35, 1217–1256. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.04.002>.
36. H. Kweon, M.K. Yoo, I.K. Park, T.H. Kim, H.C. Lee, H. Lee, J. Oh, T. Akaike, C. Cho (2003) A novel degradable polycaprolactone networks for tissue engineering. *Biomaterials*. 24, 801–808, [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(02\)00370-8](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(02)00370-8).
37. K. Fukushima, J.L. Feijoo, M.-C. Yang (2013) Comparison of abiotic and biotic degradation of PDLA, PCL and partially miscible PDLA/PCL blend. *Eur. Polym. J.* 49, 706–717. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.12.011>.
38. L. Liu, S. Li, H. Garreau, M. Vert, (2000) Selective enzymatic degradations of poly(l-lactide) and poly(ε-caprolactone) blend films. *Biomacromolecules*. 1, 350–359, <https://doi.org/10.1021/bm000046k>.
39. G. Sivalingam, S.P. Vijayalakshmi, G. Madras (2004) Enzymatic and thermal degradation of poly(ε-caprolactone), poly(d,l-lactide), and their blends. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 7702–7709, <https://doi.org/10.1021/ie049589r>.
40. L.A. Gaona, J.G. Ribelles, J.E. Perilla, M. (2012) Lebourg, Hydrolytic degradation of PLLA/PCL microporous membranes prepared by freeze extraction. *Polym. Degrad. Stab.* 97, 1621–1632. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.031>.
41. O.J. Botlhoko, J. Ramontja, S.S. Ray (2018) A new insight into morphological, thermal, and mechanical properties of melt-processed polylactide/poly(ε-caprolactone) blends. *Polym. Degrad. Stab.* 154, 84–95. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.05.025>.
42. L. Gardella, M. Calabrese, O. Monticelli (2012) PLA maleation: an easy and effective method to modify the properties of PLA/PCL immiscible blends. *Colloid Polym. Sci.* 292, 2391–2398. <https://doi.org/10.1007/s00396-014-3328-3>.
43. L. Jiang, M.P. Wolcott, J. Zhang (2006) Study of biodegradable polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Biomacromolecules*. 7, 199–207. <https://doi.org/10.1021/bm050581q>.
44. M. Nofar, A. Tabatabaei, H. Sojoudiasli, C. Park, P. Carreau, M.-C. Heuzey, et al. (2017) Mechanical and bead foaming behavior of PLA-PBAT and PLA-PBSA blends with different morphologies. *Eur. Polym. J.* 90, 231–244. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.03.031>.
45. Y. Deng, C. Yu, P. Wongwiwattana, N.L. Thomas (2018) Optimising ductility of poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends through co-continuous phase morphology. *J. Polym. Environ.* 26, 3802–3816. <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1256-x>.
46. M.-B. Coltelli, I.D. Maggiore, M. Bertoldo, F. Signori, S. Bronco, F. Ciardelli (2008) Poly(lac-tic acid) properties as a consequence of poly(butylene adipate-co-terephthalate) blending and acetyl tributyl citrate plasticization. *J. Appl. Polym. Sci.* 110, 1250–1262. <https://doi.org/10.1002/app.28512>.
47. R. Al-Itry, K. Lamnawar, A. Maazouz, N. Billon, C. (2015) Combeaud, Effect of the simultaneous biaxial stretching on the structural and mechanical properties of PLA,

PBAT and their blends at rubbery state. *Eur. Polym. J.* 68, 288–301. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.05.001>.

48. L.C. Arruda, M. Magaton, R.E.S. Bretas, M.M. Ueki (2015) Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends. *Polym. Test.* 43, 27–37. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.02.005>.

49. W. Dong, B. Zou, Y. Yan, P. Ma, M. Chen (2013) Effect of chain-extenders on the properties and hydrolytic degradation behavior of the poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Int. J. Mol. Sci.* 14, 20189–20203. <https://doi.org/10.3390/ijms141020189>.

50. W. Dong, B. Zou, P. Ma, W. Liu, X. Zhou, D. Shi, et al. (2013) Influence of phthalic anhydride and bioxazoline on the mechanical and morphological properties of biodegradable poly(lactic acid)/poly[(butylene adipate)-co-terephthalate] blends. *Polym. Int.* 62, 1783–1790. <https://doi.org/10.1002/pi.4568>.

51. N. Zhang, Q. Wang, J. Ren, L. Wang (2008) Preparation and properties of biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend with glycidyl methacrylate as reactive processing agent. *J. Mater. Sci.* 44, 250–256. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3049-4>.

52. M. Nishida, H. Ichihara, H. Watanabe, N. Fukuda, H. Ito (2015) Improvement of dynamic tensile properties of poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) polymer alloys using a crosslinking agent and observation of fracture surfaces. *Int. J. Impact Eng.* 79, 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2014.11.010>.

53. N. Zhang, C. Zeng, L. Wang, J. Ren (2012) Preparation and properties of biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend with epoxy-functional styrene acrylic copolymer as reactive agent. *J. Polym. Environ.* 21, 286–292. <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0448-z>.

54. P. Ma, X. Cai, Y. Zhang, S. Wang, W. Dong, M. Chen, et al. (2014) In-situ compatibilization of poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends by using dicumyl peroxide as a free-radical initiator. *Polym. Degrad. Stab.* 102, 145–151. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.025>.

55. N. Wu, H. Zhang (2017) Mechanical properties and phase morphology of super-tough PLA/PBAT/EMA-GMA multicomponent blends. *Mater. Lett.* 192, 17–20. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.01.063>.

56. M. Nofar, A. Maani, H. Sojoudi, M.C. Heuzey, P.J. Carreau (2015) Interfacial and rheological properties of PLA/PBAT and PLA/PBSA blends and their morphological stability under shear flow. *J. Rheol.* 59, 317–333. <https://doi.org/10.1122/1.4905714>.

57. M. Nofar, M.C. Heuzey, P.J. Carreau, M.R. Kamal, J. Randall (2016) Coalescence in PLA-PBAT blends under shear flow: effects of blend preparation and PLA molecular weight. *J. Rheol.* 60, 637–648. <https://doi.org/10.1122/1.4953446>.

58. H. Xiao, W. Lu, J.-T. Yeh (2009) Crystallization behavior of fully biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Appl. Polym. Sci.* 112, 3754–3763. <https://doi.org/10.1002/app.29800>.

59. B. Wang, X. Zhao, L. Wang (2013) Isothermal crystallization and melting behaviors of bio-degradable poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends compatibilized by transesterification. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 52, 718–726. <https://doi.org/10.1080/03602559.2012.762671>.

60. J.W. Park, S.S. Im (2002) Morphological changes during heating in poly(L-lactic acid)/poly(butylene succinate) blend systems as studied by synchrotron X-ray scattering. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 40, 1931–1939. <https://doi.org/10.1002/polb.10240>.

61. J.W. Park, S.S. Im (2002) Phase behavior and morphology in blends of poly(L-lactic acid) and poly(butylene succinate). *J. Appl. Polym. Sci.* 86, 647–655. <https://doi.org/10.1002/app.10923>.

62. Y. Deng, N. Thomas (2015) Blending poly(butylene succinate) with poly(lactic acid): ductility and phase inversion effects. *Eur. Polym. J.* 71, 534–546. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.08.029>

63. T. Yokohara, M. Yamaguchi (2008) Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS. *Eur. Polym. J.* 44, 677–685. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.01.008>.

64. S. Lee, J.W. Lee (2005) Characterization and processing of biodegradable polymer blends of poly(lactic acid) with poly(butylene succinate adipate). *Korea Aust. Rheol J.* 17, 71–77. (doi=10.1.1.455.4151&rep=rep1&type=).

65. W. Pivsa-Art, S. Pivsa-Art, K. Fujii, K. Nomura, K. Ishimoto, Y. Aso, et al. (2014) Compression molding and melt-spinning of the blends of poly(lactic acid) and poly(butylene succinate-co-adipate). *J. Appl. Polym. Sci.* 132. <https://doi.org/10.1002/app.41856>.

66. R. Wang, S. Wang, Y. Zhang (2009) Morphology, rheological behavior, and thermal stability of PLA/PBSA/POSS composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 113, 3095–3102. <https://doi.org/10.1002/app.30333>

67. H. Eslami, M.R. Kamal (2013) Effect of a chain extender on the rheological and mechanical properties of biodegradable poly(lactic acid)/poly[(butylene succinate)-coadipate] blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 129, 2418–2428. <https://doi.org/10.1002/app.38449>

Masyuk A. S., Kysil Kh. V., Skorokhoda V. Yo. Katruk D. S., Kulish B. I., Levytskiy V. Ye.

Lviv Polytechnic National University,
Department of Chemical Technology of Plastics Processing

FEATURES OF OBTAINING AND PROPERTIES OF BINARY BLENDS OF POLYLACTIDES. REVIEW

Technological features of obtaining biodegradable binary blends of polylactide with polyhydroxybutyrate, polycaprolactone, thermoplastic starch, polybutylene adipate-co-terephthalate, polybutylene succinate, polybutylene succinate-co-adipate are considered. The influence of polymer applications on physical-mechanical, thermophysical, technological properties and ability to biodegradation and biocompatibility of the obtained materials is revealed. The main possible directions of using binary biodegradable polylactide blends are considered.

Key words: biopolymers, polylactide, binary blends, biodegradation.