

І. В. Семенюк¹, Н. І. Корецька¹, Т. Я. Покинсьброда¹,
В. В. Кочубей², Н. Б. Семенюк³, Ю. Я. Мельник³

¹ Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України, м. Львів
Національний університет “Львівська політехніка”,
² кафедра хімічної технології переробки пластмас,
³ кафедра фізичної, аналітичної та загальної хімії
igorsem777@gmail.com; yuriy.ya.melnyk@lpnu.ua

ДОСЛІДЖЕННЯ ГІДРОЛІТИЧНОЇ ДЕГРАДАЦІЇ ПОЛІГІДРОКСІАЛКАНОАТІВ І ЇХ СУМІШЕЙ З ПОЛІЛАКТИДАМИ

<https://doi.org/10.23939/ctas2024.01.237>

Досліджено гідролітичну деградацію полігідроксіалканоатів, полілактиду та їх сумішей *in vitro* у фізіологічному розчині та у фосфатно-сольовому буфері. Інтенсивність гідролізу біополімерів оцінювали за втратою маси, зміною молекулярної маси і водопоглинанням, використовуючи методи інфрачервоної спектроскопії та комплексного термічного аналізу. Встановлено, що плівки на основі досліджуваних біодеградабельних полімерів, термостабовані у фосфатно-сольовому буфері, деградують швидше, ніж у фізіологічному розчині.

Ключові слова: полігідроксіалканоат; полілактид; суміш; плівка; деградація; гідроліз.

Вступ

Пластмасові вироби, отримані на основі нафти та природного газу, легкі, міцні, довговічні та демонструють високу стійкість до деградації. Їх широко застосовують у побуті, медицині та промисловості [1]. З цих причин щорічно у світі споживається приблизно 160 мільйонів тонн пластмас і ця цифра продовжує зростати. Глобальна залежність від полімерів, отриманих з нафти, призводить до серйозних проблем забруднення довкілля, а технології, використовувані для утилізації відходів пластмас, є складними. На сміттєзвалищах темпи деградації синтетичних пластмас надзвичайно повільні [2]. Безпечна утилізація пластмас передбачає використання дорогих технологій спалювання та контролю викидів, щоб не генерувати шкідливих побічних продуктів. Хімічна та механічна переробка спричиняє погіршення їхніх властивостей, що обмежує їх повторне використання [3].

Для зменшення забруднення довкілля відходами пластмас застосовують стратегію використання біогенних полімерів (аліфатичні поліестери), таких як полілактид (полімолочна кислота) та полігідроксіалканоати (ПГА), фізико-хімічні

властивості яких подібні до властивостей пластмас на основі синтетичних полімерів [4, 5]. Використання пластмас на основі біодеградабельних полімерів передбачає необхідність визначення біологічної деградації біополімерів і їх сумішей, щоб оцінити реальний вплив на навколишнє середовище.

Відомо, що біодеградабельні полігідроксіалканоати, які розкладаються в різноманітних середовищах, є найперспективнішими кандидатами для заміни пластмас, отриманих з нафти, адже їх потрапляння в навколишнє середовище не призводить до забруднення довкілля [6, 7].

ПГА – це сім'я поліетерів декількох β -гідроксіалканових кислот, які синтезують багато мікроорганізмів у присутності надлишку вуглецю й обмеження таких поживних речовин, як кисень, азот або фосфор. Ці нерозчинні у воді біополімери зазнають біологічного розкладання, мають термопластичні властивості та можуть бути виготовлені з відновлюваних джерел вуглецю [8, 9]. ПГА підлягають вторинній переробці, є природними матеріалами та здатні до біологічного розкладання, тобто повністю розкладаються у

грунті, воді, компості. Кінцевими продуктами їх розкладу є вуглекислий газ і вода. Тому це чудова альтернатива пластмас, виготовлених із синтетичних полімерів, з погляду як технологічності та фізичних характеристик, так і здатності до біологічного розкладання [10–12]. Можливо, однією із найбільших переваг ПГА над іншими біорозкладабельними полімерами є їхня здатність розкладатися як в аеробних, так і в анаеробних умовах. Вони також деградують за термічного впливу або ферментативним гідролізом. У біологічній системі ПГА можуть розкладатися за допомогою мікробних деполімераз, а також неферментативного та ферментативного гідролізу в тканинах тварин [13].

Незважаючи на біорозкладабельність і фізико-хімічні властивості ПГА, їх висока вартість (7–12 євро/кг) [7], порівняно з іншими (вартість полімолочної кислоти – 2,5–3 євро/кг) [14], спонукає до використання ПГА у сумішах полімерів.

Найбільше вивченим і вживаним із сім'ї ПГА є полігідроксибутират (ПГБ). ПГБ – лінійний, термопластичний поліестер, що складається із мономерних ланок 3-гідроксимасляної кислоти.

Для прогнозування поведінки ПГБ та його кополімерів у водному середовищі, наприклад, *in vitro*, у живому організмі або у вологому ґрунті, важливо вивчити кінетику та механізм гідролітичної деструкції. Деградацію полімеру визначають як хімічні зміни в полімерному матеріалі, які зазвичай призводять до небажаних змін властивостей матеріалу під час використання [15]. Деградація полімеру є незворотним явищем, яке відбувається через розрив основного або бокового ланцюга макромолекул. У природних умовах вона може спричинитись такими процесами, як фотоліз, окиснення, радіоліз, термічна активація, гідроліз або біологічна активність [16].

Дослідження деградації напівкристалічних біополімерів тривають протягом багатьох років, проблема далека від остаточного вирішення. І навіть більше, в літературі порівняно рідко можна знайти опис кінетики гідролітичної деградації протягом тривалого періоду [17, 18].

Мета роботи: дослідити гідролітичну деградацію полігідроксіалканоатів (ПГА), зокрема, полігідроксибутирату (ПГБ), полілактиду (ПЛА) та їх сумішей.

Матеріали та методи досліджень

Для синтезу полігідроксіалканоатів використовували такі штами бактерій: *Azotobacter vinelandii* N-15 із колекції ДП “Ензим”; *Rhodococcus erythropolis* Au-1 (UCM Ac-603) із колекції мікроорганізмів Інституту мікробіології та вірусології ім. Д. К. Заболотного Національної академії наук України.

Втрату маси, якої зазнали досліджувані плівки біополімерів, масою 40–50 мг кожна, термостатовані у фізіологічному розчині (0,9 % водний розчин хлориду натрію) й у фосфатно-сольовому буфері (ФСБ), визначали гравіметрично та розраховували як відсоток від початкової маси через 1, 3, 6 і 12 місяців.

Бактеріальний синтез ПГА

Культивування бактерій *Azotobacter vinelandii* N-15 здійснювали на середовищі Ешбі та Берка з патокою як джерелом вуглецю у колбах Ерленмейєра (750 мл) на ротаційному шейкері (220 об./хв) за температури 30 ± 2 °С, рН 6,9–7,2 упродовж 48 год. Як посівний матеріал використовували 24-годинну культуру з експоненціальної фази (10 % об., вирощену на середовищі Ешбі з патокою (3 % мас.), титр клітин становив 2×10^8 КУО/см³ [19]. Культивування *Rhodococcus erythropolis* Au-1 здійснювали на мінімальному мінеральному середовищі з фруктозою [20].

Бактеріальну біомасу відокремлювали від культуральної рідини центрифугуванням (20 хв, 6000 об./хв), двічі промивали 0,9 % водним розчином хлориду натрію. Осад висушували за температури 60 °С до постійної маси й охолоджували. ПГА виділяли з біомаси екстракцією хлороформом (біомаса : хлороформ = 1 : 50), за температури 35 °С і перемішування протягом 10 год. З відфільтрованого екстракту упарювали хлороформ до в'язкої консистенції й осаджували ПГА додаванням подвійного об'єму етанолу. Отриманий полімер відокремлювали від розчинника і сушили за температури 60 °С.

Формування плівок

Плівки одержували з гомополімерів: ПГБ – продукт біосинтезу штаму *A. vinelandii* N-15 [19], ПГА штаму *R. erythropolis* Au-1 [20]; ПЛА з молекулярною масою 96 000, а також їх сумішей у таких масових співвідношеннях: ПГБ/ПГА – 85:15; ПГБ/ПЛА – 85:15; ПГБ/ПГА/ПЛА – 5:5:90.

ПЛА ($M_w = 96000$) отримано хімічним розщепленням зразка комерційного полілактиду Ingeo Biopolymer виробництва компанії Nature Works (США) ($M_w = 180\ 000$). Розкладання здійснювали в присутності гіпохлориту натрію (7,3 % мас.) за температури 40 °С упродовж 2 год. Потім реакцію зупиняли холодним гексаном і ПЛА виділяли фільтруванням за Бюхнером [21].

Готували 3 % розчини біополімерів у хлороформі за температури 50 °С, розливали у чашки Петрі і висушували до постійної маси в сушильній шафі СНОЛ 24/200, під'єднаний до вакуумного насоса, для видалення залишків розчинника. Для досліджень використовували зразки плівок розміром 3×3 см завтовшки 50 мкм.

Дослідження гідролітичної деградації

Плівки зважували, поміщали в колби, наповнені фізіологічним розчином (рН 7,0) або фосфатно-сольовим буфером (рН 7,4). Плівки термостатували без перемішування за температури 30 °С. Дослідження виконували без заміни середовищ і без додавання консервантів.

Через 1, 3, 6 і 12 місяців виймали по п'ять зразків, поміщали на фільтрувальний папір, зважували і визначали кількість абсорбованої води в кожній плівці. Після цього їх промивали дистильованою водою та сушили у вакуумній шафі за залишкового тиску 5 мм рт. ст. і 60 °С до постійної маси. Плівки знову зважували та оцінювали втрату маси за час термостатування, що розраховували як відсоток від початкової маси зразка.

рН водного середовища вимірювали за допомогою рН-метра EZODO 6011A (Тайвань).

Інфрачервона спектроскопія (FTIR)

Інфрачервоні спектри поглинання зразків, попередньо висушених до постійної маси, аналізували за допомогою фур'є-спектрометра Thermo Scientific Nicolet iZ10 (США) з використанням алмазних вікон. Спектри записували в діапазоні хвильових чисел 4000–525 cm^{-1} . Для інтерпретації спектрів використовували літературні дані [22].

Комплексний термічний аналіз

Термічний аналіз досліджуваних полімерних зразків виконано на дериватографі Q-1500D моделі Paulik-Paulik-Erdey в інтервалі 20–700 °С за вільного доступу повітря. Швидкість нагрівання 5 °С/хв. Усереднена маса зразків – 50 мг, речовина порівняння – оксид алюмінію [23].

У термічних дослідженнях знаходили втрату маси зразків під час нагрівання (термогравіметрія – ТГ), швидкість втрати маси (диференційна термогравіметрія – ДТГ), теплові ефекти (диференційний термічний аналіз – ДТА).

Визначення молекулярної маси

Інтенсивність гідролізу біополімерів характеризується втратою загальної маси та зниженням середньов'язкісної молекулярної маси зразків (M_w). З кожного зразка готували серію розчинів по 100 мл концентрацією 0,05–0,25 г/100 cm^3 . Вихідні розчини отримували, прокип'ятивши зразок зі зворотним холодильником протягом 30–60 хв. Для розрахунку середньов'язкісної молекулярної маси визначали в'язкість досліджуваних біополімерів у розчинах хлороформу із використанням віскозиметра Освальда за температури 30 °С.

Середньов'язкісну молекулярну масу (M_w) розраховували за рівнянням Марка – Куна – Хаувінка [24]:

$$[\eta] = K \cdot M_w^a,$$

де $[\eta]$ – характеристична в'язкість; K і a – константи для цієї системи полімер/розчинник (за температури 30 °С $K = 1,18 \cdot 10^{-4}$, $a = 0,78$) [25].

Результати досліджень та їх обговорення

Виконані дослідження дали змогу охарактеризувати деградацію отриманих зразків біодеградабельних полімерних плівок.

Водопоглинання досліджуваних плівок вказує на істотну відмінність між двома водними середовищами (рис. 1). Водопоглинання зразків у фосфатно-сольовому буфері (ФСБ) поступово зростало і через 12 місяців досягло 85 % (ПГБ), 29 % (ПГА), 53 % (ПЛА), 61 % (ПГБ/ПГА), 70 % (ПГБ/ПЛА), 50 % (ПГБ/ПГА/ПЛА) відповідно. Водночас, водопоглинання плівок, термостатованих у фізіологічному розчині, становило 5–7 % через шість місяців і не змінилось до кінця експерименту.

Після термостатування у фізіологічному розчині максимальну втрату маси зафіксовано для ПГБ – 5,3 % упродовж одного місяця та 20,5 % через 12 місяців, відповідно. Плівки на основі ПГБ/ПГА і ПГБ/ПЛА деградували повільніше – 12,7 % і 10,9 % упродовж року відповідно. Після термостатування в ФСБ буфері була зафіксована схожа тенденція – 90 % втрати маси

для ПГА та 44,3 % і 48,1 % для сумішей ПГБ/ПГА і ПГБ/ПЛА відповідно. Проте швидкість деградації збільшилася. Також у буфері

ФСБ значно зменшилася маса трикомпонентної плівки на основі ПГБ/ПГА/ПЛА – 55,3 % (табл. 1).

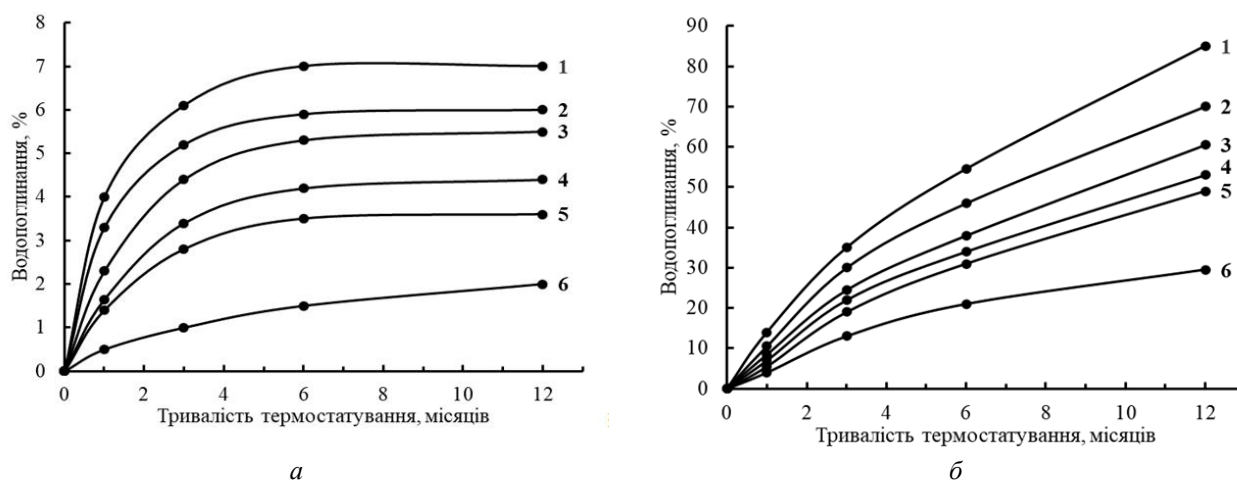


Рис. 1. Кінетика водопоглинання плівок після термостатування у фізіологічному розчині (а) і у фосфатно-сольовому буфері (б).
Склад плівок: 1 – ПГБ; 2 – ПГБ/ПЛА; 3 – ПГБ/ПГА; 4 – ПЛА; 5 – ПГБ/ПГА/ПЛА, 6 – ПГА

Таблиця 1

Гідролітична деградація (втрата маси) зразків біополімерів у різних середовищах з часом

Зразок	Втрата маси, %			
	1 місяць	3 місяці	6 місяців	12 місяців
Фізіологічний розчин				
ПГБ	8,0	10	12,1	20,5
ПГА	0,5	0,75	1,8	2,3
ПЛА	0,4	0,9	2,5	5,1
ПГБ/ПГА	5,3	7,5	9,3	12,7
ПГБ/ПЛА	4,9	6,8	8,2	10,9
ПГБ/ПГА/ПЛА	0,6	1,5	1,9	2,8
Фосфатно-сольовий буфер				
ПГБ	16,5	30,7	50,0	90,0
ПГА	8,0	10,4	16,7	23,3
ПЛА	10,8	13,6	19,1	26,1
ПГБ/ПГА	13,3	18,7	25,8	44,3
ПГБ/ПЛА	14,4	20,0	26,9	48,1
ПГБ/ПГА/ПЛА	15,0	28,1	33,4	55,3

У розчині хлориду натрію значення рН протягом першого місяця змінювались у межах від 7,0 до 7.1. Проте рН зменшився до 6,7–6,6; 6,5–6,43 і 6,3–6,36 через 3, 6 і 12 місяців відповідно. Значення рН розчину ФСБ залишалось практично незмінним протягом 12 місяців термостатування, кінцевий рН був зареєстровано у межах 7,5–7,6.

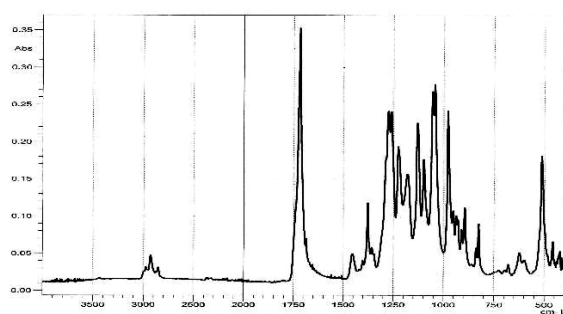
Результати цих досліджень демонструють, що *in vitro* деградація досліджуваних біополімерів та їх сумішей у фізіологічному розчині та у ФСБ буфері є процесом, який потребує більше від одного року термостатування за температури 30 °С до повної деградації плівок біополімерів. Протягом однорічного періоду досліджувані плівки, термостатовані в ФСБ, поглинали більше

рідини, ніж плівки, термостатовані в фізіологічному розчині. Очевидно, що підвищене водопоглинання пов'язане з прогресуванням деградації зразків біополімерів. Це можна пояснити осмотичними явищами, пов'язаними з іонною силою сольового середовища, яке стримувало поглинання води. Тому можна зробити висновок, що менше поглинання води біоплівками в 0,9 % водному розчині хлориду натрію пов'язане з іонною силою цього середовища. Порівняно з ПГБ та ПЛА, ПГА поглинає воду повільніше меншою мірою. Це можна пояснити високою гідрофобністю ПГА. Відповідно спостерігали більшу втрату маси зразків плівок біополімерів у ФСБ буфері протягом 12 місяців термостатування. Швидша гідролітична деградація досліджуваних полімерів у буферному розчині, на відміну від фізіологічного, пов'язана із перетворенням кислотних продуктів розпаду на нейтральні солі, які прискорюють розщеплення естерних зв'язків, каталізуючи гідроліз, і зумовлюють швидшу втрату маси. З іншого боку, наявність мікротріщин у зразках плівок може сприяти поглинанню води незалежно від фазової рівноваги.

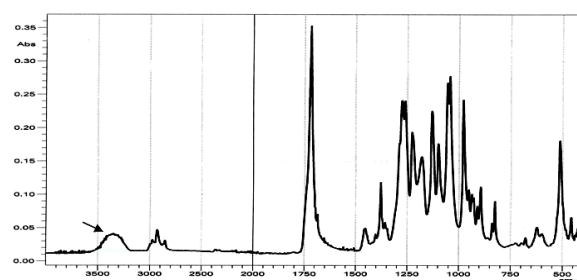
Методом інфрачервоної спектроскопії досліджено зміни в структурі плівок ПГБ. Спектри ПГБ до термостатування показали набір смуг в

області $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$, що відповідають симетричним і асиметричним валентним коливанням груп (CH), (CH₂), (CH₃) алкільного ланцюга. Пік за 1725 см^{-1} вказує на валентні коливання карбонільної групи (C=O). Слабка смуга в області 3440 см^{-1} відповідає валентним коливанням кінцевих груп (–OH), спиртової та кислотної. Смуга за 1275 см^{-1} відповідає валентним асиметричним коливанням етерних груп (C–O–C). Смуги в області $1463\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ відповідають деформаційним коливанням груп (CH₂, CH₃).

Виявлених змін щодо зсуву, висоти чи розширення вихідних смуг та появи нових піків між спектрами зразків до і після термостатування протягом шести місяців у фізіологічному розчині та ФСБ буфері не спостерігалося. Однак через 12 місяців термостатування були виявлені структурні зміни в спектрах ПГБ, оскільки вібраційні характеристики розтягування O–H ($3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$) гідроксильних груп дещо зросли, що можна пояснити збільшенням частки гідроксильних груп як на спиртовому, так і на карбоксильному кінцях полімерних ланцюгів. На основі цих спостережень можна припустити, що на поверхні плівок відбувається деградація за гідролітичним механізмом. Це збільшення було інтенсивнішим для ПГБ плівок, термостатованих у ФСБ буфері (рис. 2).



а



б

Рис. 2. ІЧ-спектри полігідроксибутиратних плівок до (а) та після (б) термостатування у фосфатно-сольовому буфері. Стрілка (б) вказує на збільшення частки ОН

Деградацію біополімерів під час термостатування підтверджено також результатами визначення середньов'язкісної молекулярної маси, яку визначали віскозиметричним методом. Отримані значення середньов'язкісної молекулярної маси біополімерів близькі до їхньої середньомасової молекулярної маси.

Початкова молекулярна маса ПГБ становила 76 000, ПГА – 150 000, ПЛА – 96 000.

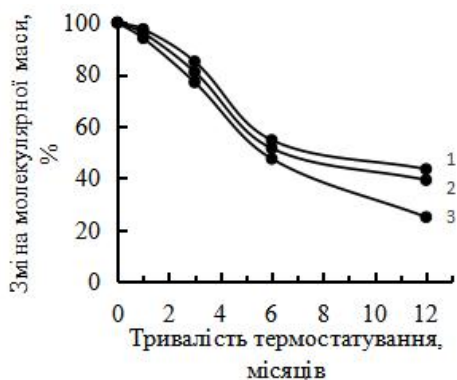
На рис. 3 наведено відсоткове співвідношення початкової M_w біополімерів до визначеної протягом 12 місяців експерименту. Ці результати демонструють, що молекулярна маса зразків повільно зменшується із часом термостатування,

досягаючи приблизно 25 % від початкової наприкінці експерименту. Водночас протягом перших шести місяців плівки, термостатовані у ФСБ буфері, втрачали молекулярну масу значно швидше, ніж термостатовані у фізіологічному розчині.

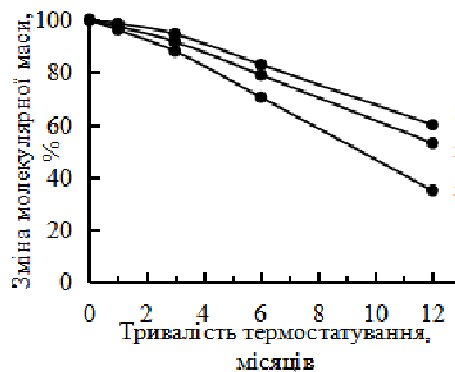
Температури плавлення та деструкції ПГБ, ПГА і ПЛА визначено у результаті термічного аналізу плівок, термостатованих у фізіологічному

розчині та у ФСБ буфері протягом 12 місяців. Температура плавлення ПГБ (до термостатування 180 °C) через один місяць термостатування у фізіологічному розчині та у ФСБ буфері збільшилась до 183 °C і 184 °C відповідно (рис. 4).

У наступні шість місяців температура плавлення не змінювалась в обох середовищах, однак через 12 місяців, спостерігалось її зниження до 177 °C і 178 °C відповідно.



а



б

Рис. 3. Зміна молекулярної маси біодеградабельних полімерів після термостатування у фосфатно-сольовому буфері (а) і фізіологічному розчині (б). Полімери: 1 – ПГА; 2 – ПЛА; 3 – ПГБ

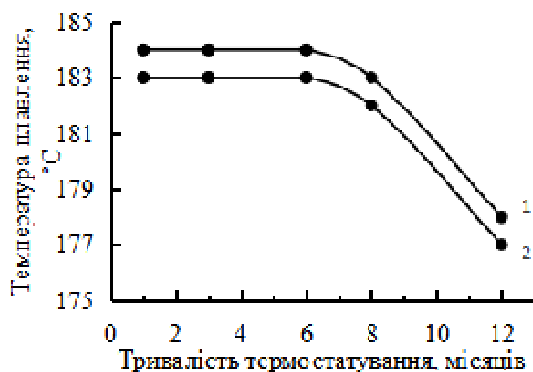


Рис. 4. Кінетика зміни температури плавлення полігідроксибутирату з часом термостатування у фосфатно-сольовому буфері (1) і фізіологічному розчині (2)

Результати термічного аналізу підтверджують зміну структури досліджуваних біополімерів внаслідок гідролітичного розкладання, про що свідчить зниження їхньої температури плавлення з часом термостатування у різних середовищах. Оскільки дослідження деградації біополімерів здійснювались не у стерильних умовах, на отримані результати також могли вплинути реакції ферментативного мікробного гідролізу, що підтверджує біомедичний потенціал сумішей ПГБ, ПГА, ПЛА які розкладаються *in vivo*.

Висновки

Порівняно гідролітичну деградацію *in vitro* зразків біополімерів ПГА, ПГБ і ПЛА та їх сумішей. Зразки плівок, отримані відливанням із розчинів біополімерів, досліджено на здатність до розкладання у фізіологічному розчині та у фосфатно-сольовому буфері за температури 30 °C протягом 12 місяців.

Показано, що гідролітична деградація досліджуваних полімерів характеризується поглинанням води, поступовим зниженням молекулярної маси та втратою маси після 12 місяців

інкубації. Встановлено, що швидкість гідролізу в фізіологічному розчині зростає в ряду ПГА < ПГБ/ПГА/ПЛА < ПЛА < ПГБ/ПЛА < ПГБ/ПГА < ПГБ, а в ФСБ буфері – ПГА < ПЛА < ПГБ/ПГА < ПГБ/ПЛА < ПГБ/ПГА/ПЛА < ПГБ.

Результати ІЧ спектрального аналізу свідчать про збільшення кількості –ОН груп у складі досліджуваних біополімерів після 12 місяців термостатування, що вказує на наявність гідролітичного механізму розщеплення. Отже, досліджувані біополімери зазнають деградації, що передбачає зменшення шкідливого навантаження на довкілля від використаних пластмасових виробів.

References

- Muthuraj, R., Misra, M., Mohanty, A. K. (2015). Studies on mechanical, thermal, and morphological characteristics of biocomposites from biodegradable polymer blends and natural fibers. In M. Misra, J. K. Pandey, A. K. Mohanty (Eds.), *Biocomposites: Design and Mechanical Performance* (pp. 93–140). Amsterdam: Elsevier.
- Koronis, G., Silva, A., Fontul, M. (2013). Green composites: A review of adequate materials for automotive applications. *Compos. Part B Eng.*, 44, 120–127. DOI: 10.1016/j.compositesb.2012.07.004
- Jose, J., George, S. M., Thomas, S. (2011). Recycling of polymer blends. *Recent Developments in Polymer Recycling*, 37, 187–214.
- Murariu, M., Dubois, P. (2016). PLA composites: From production to properties. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 107(15), 17–46. DOI: 10.1016/j.addr.2016.04.003
- Kourmentza, C., Plácido, J., Venetsaneas, N., Burniol-Figols, A., Varrone, C., Gavala, H. N., Reis, M. A. M. (2017). Recent Advances and Challenges towards Sustainable Polyhydroxyalkanoate (PHA) Production. *Bioengineering*, 4(2), 55. DOI: 10.3390/bioengineering4020055
- Narancic, T., Verstichel, S., Chaganti, R. S., Morales-Gamez, L., Kenny, S. T., De Wilde, B., Padamati, R. B., O'Connor, K. E. (2018). Biodegradable Plastic Blends Create New Possibilities for End-of-Life Management of Plastics but They Are Not a Panacea for Plastic Pollution. *Environ. Sci. Technol.*, 52(18), 10441–10452. DOI: 10.1021/acs.est.8b02963
- Bugnicourt, E., Cinelli, P., Lazzeri, A., Alvarez, V. (2014). Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging. *Express Polym. Lett.*, 8(11), 791–808. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2014.82
- Koller, M., Marsalek, L., de Sousa Dias, M. M., Braunegg, G. (2017). Producing microbial polyhydroxyalkanoate (PHA) biopolyesters in a sustainable manner. *New Biotechnol.*, 37, 24–38. DOI: 10.1016/j.nbt.2016.05.001
- Anjum, A., Zuber, M., Zia, K. M., Noreen, A., Anjum, M. N., Tabasum, S. (2016). Microbial production of polyhydroxyalkanoates (PHAs) and its copolymers: A review of recent advancements. *Int. J. Biol. Macromol.*, 89, 161–174. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2016.04.069
- Volova, T. G., Boyandin, A. N., Vasiliev, A. D., Karpov, V. A., Prudnikova, S. V., Mishukova, O. V., Gitelson, I. I. (2010). Biodegradation of polyhydroxyalkanoates (PHAs) in tropical coastal waters and identification of PHA-degrading bacteria. *Polym. Degrad. Stab.*, 95(12), 2350–2359. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.08.023
- Padovani, G., Carozzi, P., Seggiani, M., Cinelli, P. (2016). PHB-Rich Biomass and BioH₂ Production by Means of Photosynthetic Microorganisms. *Chem. Eng. Trans.*, 49, 55–60. DOI:10.3303/CET1649010
- Deroiné, M., Le Duigou, A., Corre, Y.-M., Le Gac, P.-Y., Davies, P., César, G., Bruzard, S. (2014). Seawater accelerated ageing of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Polym. Degrad. Stab.* 2014, 105(1), 237–247. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.04.026
- Cheng, M., Chen, P., Lan, C., Sun, Y. (2011). Structure, mechanical properties and degradation behaviors of the electrospun fibrous blends of PHBHHx/PDLLA. *Polymer* 52(6), 1391–1401. DOI:10.1016/J.POLYMER.2011.01.039
- Aliotta, L., Cinelli, P., Coltelli, M. B., Righetti, M. C., Gazzano, M., Lazzeri, A. (2017). Effect of nucleating agents on crystallinity and properties of poly(lactic acid) (PLA). *Eur. Polym. J.*, 93(5), 822–832. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2017.04.041
- Jones, R. G., Kahovec, J., Stepto, R., Wilks, E.S., Hess, M., Kitayama, T., Metanomski, W. V. (Eds.). (2009). *Compendium of polymer terminology and nomenclature: IUPAC recommendations*. Cambridge: Published by The Royal Society of Chemistry.
- Müller, R. J. (2005). Biodegradability of polymers: regulations and methods for testing, *Biopolymers Online*. DOI: 10.1002/3527600035.bpola012
- Gogolewski, S., Javanovic, M., Perren, S.M., Hughes, M. K. (1990). Tissue response and in vivo degradation of selected polyhydroxyacids: polylactides (PLA), poly(3-hydroxybutyrate) (PHB), and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHB/PHV). *Biomaterials*, 11, 679–685.
- Freier, T., Kunze, C., Nischan, C., Kramer, S., Sternberg, K., Sass, M., Hopt, U. T., Schmitz, K. (2002). In vitro and in vivo degradation studies for development of a biodegradable patch based on poly(3-hydroxybutyrate). *Biomaterials*, 23(13), 2649–2657. DOI: 10.1016/s0142-9612(01)00405-7
- Semeniuk, I., Pokynbroda, T., Kochubei, V., Mityana, H., Karpenko, O., Skorokhoda, V. (2020). Biosynthesis and characteristics of polyhydroxyalkanoates. 1. Polyhydro-

xybutyrates of *Azotobacter vinelandii* N-15. *Chem. Chem. Technol.*, 14(4), 463–467. DOI: 10.23939/chcht14.04.463

20. Koretska, N., Semeniuk, I., Pokynbroda, T., Shcheglova, N., Karpenko, O., Kytsya, A., Lubenets, V., Polish, N. (2023). Polyhydroxyalkanoates: Biosynthesis Optimization and Design of Antimicrobial Composites. *Innov Biosyst Bioeng.*, 7(2), 32–41. DOI: 10.20535/ibb.2023.7.2.280017

21. Jacquet, N., Lo, C., Wu, H., Wei, Y., Wang, S. (2007). Solubility of Polyhydroxyalkanoates by Experiment and Thermodynamic Correlations. *AIChE Journal*, 53(10), 2704–2714. DOI:10.1002/aic.11274

22. Gordon, A., Ford, R. (1973). *The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References 1st Edition*. Wiley.

23. Semeniuk, I. V., Kocubei, V. V., Karpenko, O. Y., Midyana, H. H., Karpenko, O. V., Serheyev, V. V. (2019). Study of the composition of humic acids of different origins. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 4, 150–156. DOI: 10.32434/0321-4095-2019-125-4-150-156

24. Hogan, S. A. (1996). *Solution Properties and Molecular Size of Polyhydroxybutyrate from Recombinant Escherichia coli* (Master of Science). Massachusetts Institute of Technology, Department of Mechanical Engineering, Massachusetts.

25. Akita, S., Einaga, Y., Miyaki, Y., Fujita, H. (1976). Solution Properties of Poly(D-β-hydroxybutyrate). 1. Biosynthesis and characterization. *Macromolecules*, 9(5), 774–780. DOI: 10.1021/ma60053a017

**I. V. Semeniuk¹, N. I. Koretska¹, T. Y. Pokynbroda¹,
V. V. Kochubei², N. B. Semenyuk², Y. Y. Melnyk²**

¹ Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels of the Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry named after L. M. Lytvynenko of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv
Lviv Polytechnic National University

² Department of chemical technology of plastics processing,

³ Department of Physical, Analytical and General Chemistry.

RESEARCH OF HYDROLYTIC DEGRADATION OF POLYHYDROXYALKANOATES AND THEIR MIXTURES WITH POLYLACTIDES

The hydrolytic degradation of polyhydroxyalkanoates, polylactide and their mixtures *in vitro* in physiological solution and phosphate-salt buffer as well was researched. The hydrolysis intensity of biopolymers was evaluated via the mass loss, change in molecular weight as well as the water absorption applying the methods of infrared spectroscopy and complex thermal analysis. It was determined that films based on the researched biodegradable polymers thermostated in a phosphate-salt buffer have been degrading faster than in physiological solution.

Key words: polyhydroxyalkanoate; polylactide; mixture; film; degradation; hydrolysis.