

ХИМИЯ

Научная статья
УДК 541.64:542.952

**Исследование закономерностей деструкции
композиционных материалов на основе полиэфиров**

Мария Викторовна Подзорова¹, Игнат Антонович Суханов²

^{1,2}Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

¹mariapdz@mail.ru

²lolk8ng065@gmail.com

Аннотация. В работе представлено исследование композиционных материалов на основе полибутиленадипаттерефталата, поликапролактона, в том числе с добавкой вторичного полиэтилена, в процессе фото- и биодеструкции.

Ключевые слова: структура, свойства, полибутиленадипаттерефталат, поликапролактон, вторичный полиэтилен, фотодеструкция, биodeградация

Для цитирования: Подзорова М.В., Суханов И.А. Исследование закономерностей деструкции композиционных материалов на основе полиэфиров // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2026. Т. 16, N 2. С. 87–94.

CHEMISTRY

Original article

Research on the Destruction Patterns of Composite Materials Based on Polyesters

Maria V. Podzorova¹, Ignat A. Sukhanov²

^{1,2}Russian University of Economics, Moscow, Russia

¹mariapdz@mail.ru

²lolk8ng065@gmail.com

Abstract. The paper presents a study of composite materials based on polybutylene adipate terephthalate, polycaprolactone, including with the addition of secondary polyethylene, in the process of photo- and biodegradation.

Keywords: structure, properties, polybutylene adipaterephthalates, polycaprolactone, recycled polyethylene, photodestruction, biodegradation

For citation: Podzorova M.V., Sukhanov I.A. Investigation of the patterns of destruction of composite materials based on polyesters. *Proceeding of the Kabardino-Balkarian State University*. 2026;16(2):87–94. (In Russ.)

При рассмотрении вопросов получения новых материалов на основе биоразлагаемых полиэфиров затрагиваются различные аспекты, в том числе проблема образования отходов. Материалы на основе синтетических крупнотоннажных полимеров, благодаря низкой себестоимости производства, небольшому весу и универсальности, активно применяются в различных отраслях промышленности, в частности, при производстве упаковки, в сельском хозяйстве и медицине. Широкое использование пластмасс в сельском хозяйстве, включая мульчирующие пленки, ирригационные системы и агрохимическую изо-

ляцию, среди прочего, способствует стабилизации урожайности и повышению эффективности использования ресурсов. Однако их стойкость в почвах вызывает растущую обеспокоенность по поводу состояния окружающей среды [1]. Полевые исследования показали, что полимерное мульчирование может привести к значительному накоплению макро- и микрополимерных остатков по всему почвенному профилю, что оказывает ощутимое воздействие на структуру почвы, пористость, динамику впитывания питательных веществ и биологическую активность [2, 3].

В настоящее время сельскохозяйственные почвы являются основным источником пластикового загрязнения, причем уровни загрязнения в несколько раз превышают морские экосистемы [4]. Мульчирующие пленки, изготавливаемые преимущественно из полиэтилена (ПЭ), являются основным источником микропластикового загрязнения сельскохозяйственных почв. Долгосрочное исследование сельскохозяйственных почв, подвергшихся 32-летнему непрерывному мульчированию пленкой, показало, что на долю этих материалов приходится до 56 % от общего количества микропластиков на глубине до 100 см [5].

Биоразлагаемые полимеры, такие как полилактид (ПЛА), полибутиленадипаттерефталат (ПБАТ), поликапролактон (ПКЛ), и материалы на их основе выступают альтернативой традиционным полимерам. В то же время, в современных реалиях, экологизация промышленности все более активно пропагандирует внедрение вторичных полимерных ресурсов для создания новых материалов.

Целью данной работы является изучение процессов деструкции композиционных материалов на основе полиэфиров с добавлением вторичного полимерного сырья под воздействием различных факторов окружающей среды.

Испытания проводились на пленочных образцах на основе биоразлагаемых полимеров полибутиленадипаттерефталата (ПБАТ) марки TH801T Shanghai Hengsi New Material Science (Китай) с добавлением поликапролактона (ПКЛ) ESUN 600C (Китай). Содержание ПКЛ составляло 20, 30 масс. %. Дополнительно в полимерную матрицу вводилось 10, 20 масс. % вторичного промышленного полиэтилена низкой плотности (ПЭНПвт) (марка 15803-020, Россия). Применение вторичного полиэтилена играет ключевую роль в решении экологических, экономических и производственных задач. Это направление способствует снижению объемов пластиковых отходов, экономии природных ресурсов, снижению себестоимости продукции и созданию более устойчивой системы управления отходами. Подход, заключающийся в использовании других полимеров вместе с ПБАТ, который зарекомендовал себя как хорошая биоразлагаемая основа для создания экокомпозитов [6].

С помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 214 Polyma (Netzsch, Германия) были определены теплофизические характеристики образцов. Испытание проводилось при скорости нагрева 10 град/мин и массе образца ($10 \pm 0,3$) мг.

Величину степени кристалличности $\chi_{кр}$ рассчитывали по формуле (1):

$$\chi_{кр} (\%) = 100 \times \Delta H_{пл} / \Delta H_{пл}^*, \quad (1)$$

где $\chi_{кр}$ – степень кристалличности, $\Delta H_{пл}^*$ – теплота плавления 100 % кристалла ПКЛ – 139 Дж/г [7], ПБАТ – 114 Дж/г [8], ПЭ – 293 Дж/г [9], $\Delta H_{пл}$ – теплота плавления, полученная экспериментально.

Инфракрасные спектры образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Lumos (Bruker, Германия) при $T = (23 \pm 2)^\circ\text{C}$ в диапазоне волновых чисел $4000 \leq \nu \leq 600 \text{ см}^{-1}$ в отраженном свете методом нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО).

Для анализа структуры полученных материалов использовали оптический микроскоп Olympus BX3M-PSLED (Япония) при увеличении 200х в отраженном свете.

Для проведения почвенного теста грунт был приготовлен согласно ГОСТ 9.060-75 (ASTM D 5988-12). Емкости с грунтом (рН=6,5–7,5) располагались в лаборатории. Пленочные образцы выдерживали в течение 84 суток при поддержании влажности 65–75 % с периодическим контролем каждые 28 суток. Количество образцов каждого состава – 3 штуки. Все тесты проводились при температуре $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Анализ фотолитической деструкции проводился при воздействии УФ-излучения при длине волны 365 нм в течение 500 часов с использованием излучателя VL-6.LC от компании Viber Lourmat (Франция). В некоторых исследованиях [10–12] длина волны 254 нм используется для ускорения проведения испытаний.

Рентгенодифракционное исследование (РДА) структуры пленок на основе ПБАТ/ПКЛ/ПЭвт проводили на дифрактометре с оптической фокусировкой рентгеновского пучка и линейным позиционно-чувствительным детектором рентгеновского излучения. Использовали рентгеновскую трубку БСВ29Cu с

никелевым β -фильтром. Детектор рентгеновского излучения был установлен с наклоном к образцу под углом $\sim 20^\circ$. Расстояние между образцом и детектором составляло 92 мм. Ширина окна детектора была ограничена щелью до 4 мм для уменьшения инструментальных искажений дифракционной картины.

При попадании в окружающую среду, биополимеры сталкиваются с различными физическими и химическими воздействиями. В сельскохозяйственных почвах биоразлагаемые полимеры подвергаются колебаниям температуры, влажности и микробной активности, что может привести к частичному разложению и фрагментации, а не к полной минерализации полимера.

Деструкция – это разрушение полимера на более мелкие фрагменты без химических изменений, которое можно оценить с помощью таких параметров, как потеря веса или поверхности. Биодеструкция, с другой стороны, соответствует необратимому изменению материала из-за разрыва молекулярных цепей, что приводит к изменению его первоначальных свойств. Деструкция полимеров, в том числе мульчирующих материалов, в условиях окружающей среды происходит при воздействии температуры, влажности, солнечного света (абиотические факторы) и при воздействии живых организмов (биотические факторы) [13]. Биодegradация же происходит под действием микроорганизмов, таких как бактерии и грибы, которые с помощью деполимеризующих ферментов разлагают полимеры на олигомеры, димеры или мономеры. Эти соединения затем включаются в их метаболизм как источник углерода и энергии.

Фотодеструкция – один из основных агрессивных внешних факторов, оказывающий влияние на мульчирующие пленочные материалы. Сельскохозяйственные материалы на основе ПБАТ подвергаются фотодеструкции. У данного полимера разрываются преимущественно связи C–O и C–H, но экранирующие свойства бензольного кольца замедляют фотодеструкцию (рисунок 1).

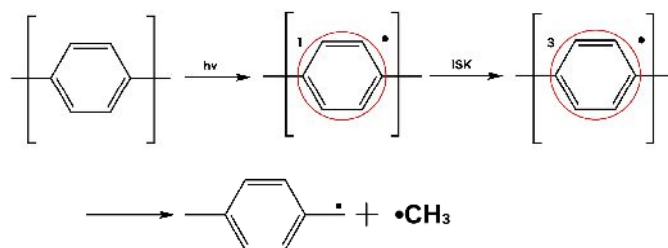


Рисунок 1 – Механизм фотодеструкции ПБАТ

Фотодеградация пленок ПКЛ протекает по механизму объемной эрозии с деструкцией в аморфных фазах. При этом повышается степень кристалличности ПКЛ из-за утолщения кристаллитов, а в результате образуются преимущественно укороченные цепи ПКЛ с концами C=O (рисунок 2).

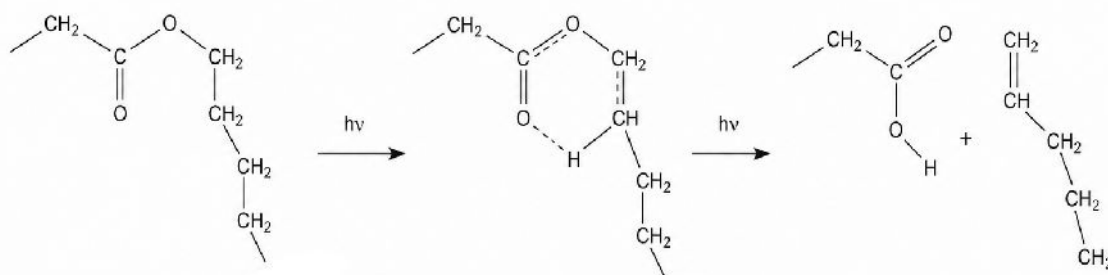


Рисунок 2 – Механизм фотодеструкции ПКЛ

Рассматривая композиционные материалы ПБАТ/ПКЛ/ПЭНПвт отмечается их подверженность фотодеструкции. Анализируя ИК-спектры (рисунок 3) отмечаются изменения в полосах после фотодеструкции. Измерения после фотодеструкции демонстрируют изменение в области «пятипалости» эфирных групп. Также образуются пики 3742 и 3820 см^{-1} , которые можно отнести к колебаниям OH-групп. Интенсивность полосы 2950 см^{-1} снижается после воздействия УФ-излучения [14–16].

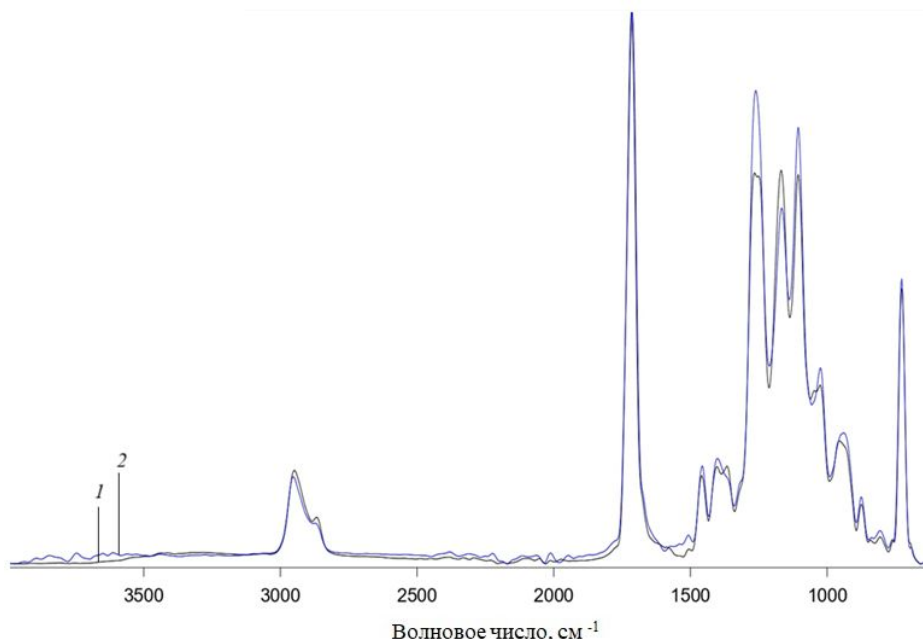


Рисунок 3 – ИК-спектры смеси 60ПБАТ/30ПКЛ/10ПЭНПвт до (1) и после (2) УФ-излучения с $\lambda=365$ нм в течение 500 часов

Фотодеструкция материалов подтверждается методом ДСК. Пик плавления ПКЛ смещается в область высоких температур в среднем на 4°C в зависимости от состава смеси, а также отмечается сужение пика, что может свидетельствовать о разрушении аморфной фазы полимера, у ПБАТ также отмечается похожая динамика. При этом пик температуры плавления ПЭНПвт уменьшился на 3°C , что может быть связано с тем, что полимер уже имеет подкисленную структуру. Степень кристалличности увеличивается у ПКЛ на 15 %, а у ПЭНПвт снижается на 3,5 %.

В процессе фрагментации происходит постепенно погружение материала в почву, на которой начинает оказывать воздействие микробиота и водная среда. Несмотря на многочисленные преимущества ПБАТ, он труднее поддается биологическому разложению и считается компостируемым пластиком. Действительно, на сегодняшний день описано лишь несколько видов микроорганизмов, выделенных из почвы и способных выступить в роли разрушителей ПБАТ, например: *Bacillus subtilis*, *Rhodococcus sp.* штамм НКСМ 2511, *Bacillus pumilus* и *Stenotrophomonas sp.* Ферменты этих микроорганизмов способны разрушать ПБАТ сообща с водной средой. Поэтому гидролитическая деструкция ПБАТ играет немаловажную роль в процессе биodeградации (рисунок 4).

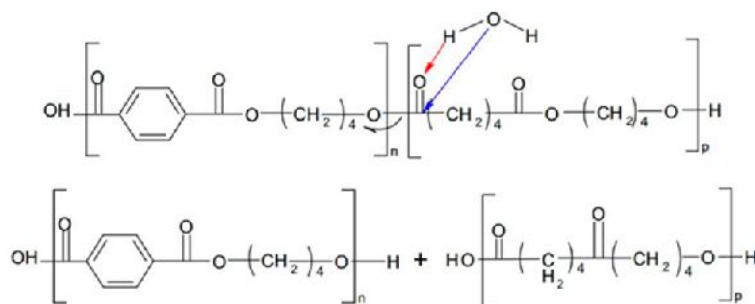


Рисунок 4 – Механизм гидролиза ПБАТ

В ферментативной деградации ПКЛ участвуют бактерии (в основном *Pseudomonas* и *Lactobacillus*) и грибы (в основном *Aspergillus*, *Candida*, *Mucor*, *Rhizopus* и *Thermomyces*). Но роль гидролиза также актуальна для данного полиэфира (рисунок 5).

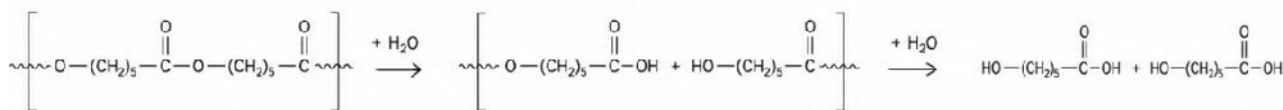


Рисунок 5 – Механизм гидролиза ПКЛ

Методом инфракрасной спектроскопии были выявлены явные изменения после инкубационного периода в почве (рисунок 6). Можно заметить появление полос в области $1650\text{--}1550\text{ см}^{-1}$, что подтверждает гидролиз сложноэфирных связей. Интенсивность характеристической ПБАТ полосы 725 см^{-1} увеличивается, что указывает на то, что разрушение композита происходит быстрее под воздействием биодеструкции. А также это может быть связано с проявлением ПЭНПвт, у которого характеристической полосой является 720 см^{-1} .

Метод рентгеновской дифрактометрии позволяет идентифицировать структуру материала, определить его кристаллическую структуру, размеры областей когерентного рассеяния и другие характеристики. Важно отметить, что для полимеров, которые имеют в своей структуре кристаллическую фазу, наблюдаются четкие рефлексы, относящиеся к различным типам кристаллических образований. На дифрактограмме образца 60ПБАТ/30ПКЛ/10ПЭНПвт (рисунок 7) наблюдается интенсивный пик $2\theta=21$ и менее интенсивный рефлекс $2\theta=23$, отмечаются и другие рефлексы. После воздействия почвы происходит изменение дифрактограммы, некоторые рефлексы исчезают. Таким образом, метод РДА, так же как ИК-спектроскопия, фиксирует изменения в структуре композиций ПБАТ/ПКЛ/ПЭНПвт после воздействия почвы.

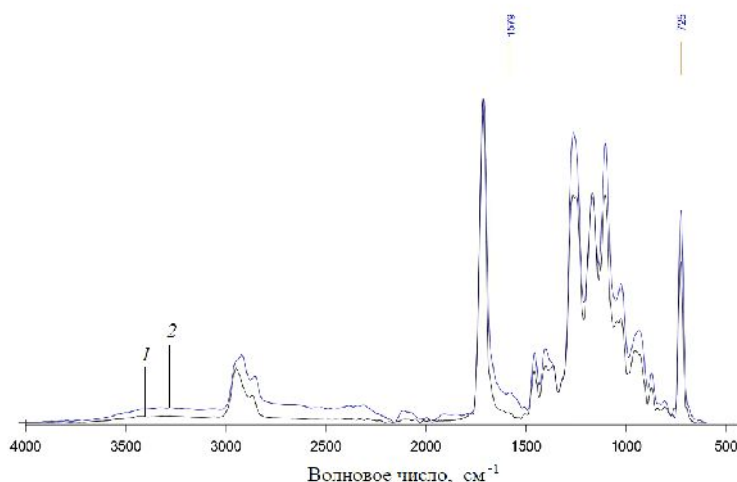


Рисунок 6 – ИК-спектры (МНПВО) исходного образца 60ПБАТ/20ПКЛ/20ПЭНПвт (1), после инкубации в почве в течение 84 суток (2)

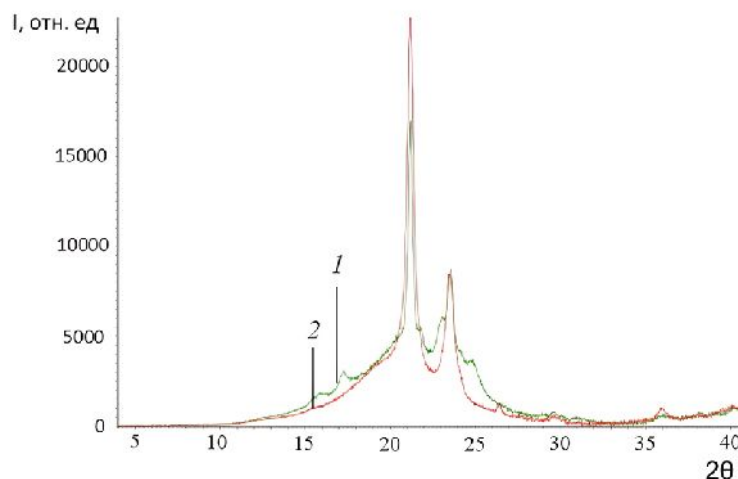


Рисунок 7 – Дифрактограммы смеси 60ПБАТ/30ПКЛ/10ПЭНПвт до (1) и после (2) воздействия почвы в течение 84 суток

Процент кристалличности от объема всей фазы ПБАТ увеличился, что указывает на то, что аморфные области разрушаются быстрее за счет большой площади поверхности молекулярного взаимодействия с ферментами и кислотами, вырабатываемыми микроорганизмами, а также водой. Это явление уже описывалось ранее, поскольку ПБАТ – это сополимер с алифатической единицей (большинство аморфных участков) и ароматической единицей (большинство кристаллических областей), более устойчивой к деградации. Повышение температуры плавления свидетельствует о том, что произошло биоразложение и гидролиз алифатической единицы, что привело к улучшению кристаллической структуры с меньшим количеством дефектов. Тем не менее температура плавления обычно снижается из-за разрыва молекулярной цепи во время деградации, однако в данной работе это не наблюдалось.

Изменения в структуре образцов были проанализированы методом ДСК и оптической микроскопии (рисунок 8). На микрофотографиях отмечается разрушение пленок, обрастание микроорганизмами.

Методом ДСК показано, что температура плавления ПБАТ увеличилась на 2–3 °С, ПКЛ – на 6–7 °С. После 84 суток инкубации в почве степень кристалличности ПБАТ увеличилась до 10–11 %, а ПКЛ – до 22–25 %, в то время как для ПЭНПвт данный показатель снизился на 1–3 %. Потеря массы ожидаемо снизилась больше всего в композите с 10 масс. % ПЭНПвт и составила 15 %. Этот результат подтвердил, что микроорганизмы более активно разрушают именно аморфную фазу полиэфигов. В случае с ПЭНПвт наблюдается уменьшение кристалличности по сравнению с исходным материалом, что может свидетельствовать о начале разрушения кристаллической фазы самого ПЭНПвт за счет каскадных реакций инициируемых биополимерами ПКЛ и ПБАТ.

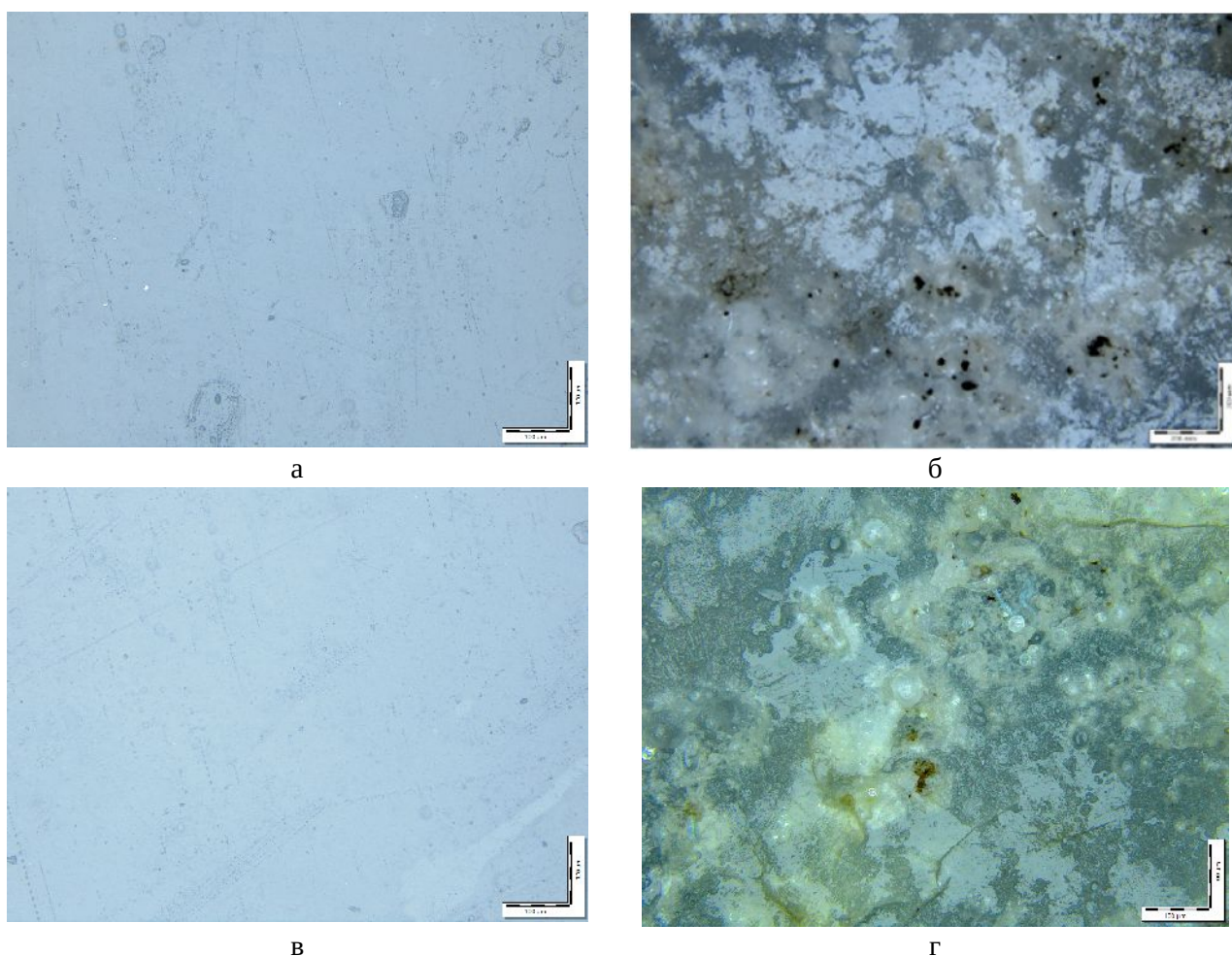


Рисунок 8 – Микрофотографии смесей 60ПБАТ/30ПКЛ/10ПЭНПвт до (а), 60ПБАТ/20ПКЛ/20ПЭНПвт до (в) и после инкубации в почве в течение 84 суток (б, г)

В данной работе было исследовано влияние фотодеструкции и биодеструкции композитов на основе полиэфиров с добавкой вторичного полиэтилена. Роль внедрения вторичного полиэтилена в мульчирующие материалы связана с решением экологических проблем, повышением устойчивости агротехнологий и расширением ассортимента доступных материалов для сельского хозяйства. Методами ДСК и ИК было подтверждено, что оба фактора оказывают воздействие на материал. После инкубации в почве на микрофотографиях отмечается биообрастание, также методом РДА подтверждается роль биодеструкции. Таким образом, результаты исследования подтверждают перспективность дальнейшей теоретической и экспериментальной работы. Полученные данные открывают возможности для практического применения похожих материалов в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства.

Библиография

1. Alcaraz-D'olera M., Ros M., Penalver R., Pascual J.A. Bioplastics in agricultural soils: Biodegradability, analytical techniques, and soil microbial impact // *J. Hazard. Mater.* 2026. V. 507. P. 141783.
2. Kurniawan T.A., Haider A., Mohyuddin A., Fatima R., Salman M., Shaheen A., Ahmad H.M., Al-Hazmi H.E., Othman M.H.D., Aziz F., Anouzla A., Ali I. Tackling microplastics pollution in global environment through integration of applied technology, policy instruments, and legislation // *J. Environ. Manage.* 2023. V. 346. P. 118971.
3. Tiwari E., Sistla S. Agricultural plastic pollution reduces soil function even under best management practices // *PNAS Nexus*. 2024. V. 3. P. e433.
4. Nizzetto L., Futter M., Langaas S. Are Agricultural Soils Dumps for Microplastics of Urban Origin? // *Environ. Sci. Technol.* 2016. V. 50 (20). P. 10777-10779.
5. Li S., Ding F., Flury M., Wang Z., Xu L., Li S., Jones D.L., Wang J. Macro- and microplastic accumulation in soil after 32 years of plastic film mulching // *Environ. Pollut.* 2022. V. 300. P. 118945.
6. Será J., Kadlečková M., Fayyazbakhsh A., Kučabová V., Koutný M. Occurrence and analysis of thermophilic poly(butylene adipate-co-terephthalate)-degrading microorganisms in temperate zone soils // *Int. J. Mol. Sci.* 2020. V. 21 (3). P. 1-17.
7. Ravi J., Ponnuraj K., Ragunathan P. Enzymatic biodegradation of Poly(ϵ -Caprolactone) (PCL) by a thermostable cutinase from a mesophilic bacteria *Mycobacterium marinum* // *Sci. Total Environ.* 2025. V. 972. P. 179066.
8. Deshouilles Q., Le Gall M., Benali S. et al. Hydrolytic degradation of biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) – Towards an understanding of microplastics fragmentation // *Polym. Degrad. Stab.* 2022. V. 205. P. 110122.
9. Подзорова М.В., Тертышная Ю.В., Храмова А.В. Влияние воды на структуру бинарных смесей полиэтилен–полилактид и тройных смесей полиэтилен – полилактид – окисленный полиэтилен // *Журнал физической химии*. 2023. Т. 42, № 1. P. 35–42.
10. Подзорова М.В., Селезнева Л.Д., Тертышная Ю.В. Фотодеградация композитов на основе полилактида и полибутиленадипаттерефталата // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2023. Т. 72, № 6. P. 1414–1421.
11. Olewnik-Kruszkowska E., Koter I., Skopińska-Wiśniewska J., Richert J. Degradation of polylactide composites under UV irradiation at 254 nm // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2015. V. 311. P. 144–153.
12. Tsuji H., Echizen Y., Nishimura Y. Photodegradation of biodegradable polyesters: A comprehensive study on poly(l-lactide) and poly(ϵ -caprolactone) // *Polym. Degrad. Stab.* 2006. V. 91. P. 1128–1137.
13. Gonzaga G.L., Babetto A.S., Goncalves L.M.G., Bettini S.H.P., Souza A.M.C. Biodegradation behavior of poly(lactic acid) samples obtained by three-dimensional printing: Influence of temperature and pigment presence // *Polym. Eng. Sci.* 2024. V. 64. P. 2812–2823.
14. Wang H.J., Lin H.H.H., Hsieh M.C., Lin A.Y.C. Photoaged polystyrene microplastics serve as photosensitizers that enhance cimetidine photolysis in an aqueous environment // *Chemosphere*. 2022. V. 290. P. 133352.
15. Zeenat, Elahi A., Bukhari D.A., Shamim S., Rehman A. Plastics degradation by microbes: a sustainable approach // *J. King Saud Univ. Sci.* 2021. V. 33, N 6. P. 101538.

16. Wang J.H., Tian Y., Zhou B. Degradation and stabilization of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/polyhydroxyalkanoate biodegradable mulch films under different aging tests // *J. Polym. Environ.* 2022. V. 30, N 4. P. 1366–1379.

References

1. Alcaraz-D'olera M., Ros M., Penalver R., Pascual J.A. Bioplastics in agricultural soils: Biodegradability, analytical techniques, and soil microbial impact. *J. Hazard. Mater.* 2026;507:141783.
2. Kurniawan T.A., Haider A., Mohyuddin A., Fatima R., Salman M., Shaheen A., Ahmad H.M., Al-Hazmi H.E., Othman M.H.D., Aziz F., Anouzla A., Ali I. Tackling microplastics pollution in global environment through integration of applied technology, policy instruments, and legislation. *J. Environ. Manage.* 2023;346:118971.
3. Tiwari E., Sistla S. Agricultural plastic pollution reduces soil function even under best management practices. *PNAS Nexus.* 2024;3:e433.
4. Nizzetto L., Futter M., Langaas S. Are Agricultural Soils Dumps for Microplastics of Urban Origin? *Environ. Sci. Technol.* 2016;50(20):10777-10779.
5. Li S., Ding F., Flury M., Wang Z., Xu L., Li S., Jones D.L., Wang J. Macro- and microplastic accumulation in soil after 32 years of plastic film mulching. *Environ. Pollut.* 2022;300:118945.
6. Será J., Kadlečková M., Fayyazbakhsh A., Kučabová V., Koutný M. Occurrence and analysis of thermophilic poly(butylene adipate-co-terephthalate)-degrading microorganisms in temperate zone soils. *Int. J. Mol. Sci.* 2020;21(3):1-17.
7. Ravi J., Ponnuraj K., Ragunathan P. Enzymatic biodegradation of Poly(ϵ -Caprolactone) (PCL) by a thermostable cutinase from a mesophilic bacteria *Mycobacterium marinum*. *Sci. Total Environ.* 2025;972:179066.
8. Deshouilles Q., Le Gall M., Benali S. et al. Hydrolytic degradation of biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) – Towards an understanding of microplastics fragmentation. *Polym. Degrad. Stab.* 2022;205:110122.
9. Podzorova M.V., Tertyshnaya Yu.V., Khramkova A.V. Effect of water on the structure of polyethylene-poly lactide binary blends and polyethylene–poly lactide–aged polyethylene ternary blends. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii = Russ. J. Phys. Chem. B.* 2023;17(1):163-170. (In Russ.).
10. Podzorova M.V., Selezneva L.D., Tertyshnaya Yu.V. Photodegradation of composites based on polylactide and polybutylene adipate terephthalate. *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya khimicheskaya = Russ. Chem. Bull.* 2023; 72:1414-1421. (In Russ.).
11. Olewnik-Kruszkowska E., Koter I., Skopińska-Wiśniewska J., Richert J. Degradation of polylactide composites under UV irradiation at 254 nm. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2015;311:144-153.
12. Tsuji H., Echizen Y., Nishimura Y. Photodegradation of biodegradable polyesters: A comprehensive study on poly(l-lactide) and poly(ϵ -caprolactone). *Polym. Degrad. Stab.* 2006;91:1128–1137.
13. Gonzaga G.L., Babetto A.S., Goncalves L.M.G., Bettini S.H.P., Souza A.M.C. Biodegradation behavior of poly(lactic acid) samples obtained by three-dimensional printing: Influence of temperature and pigment presence. *Polym. Eng. Sci.* 2024;64:2812–2823.
14. Wang H.J., Lin H.H.H., Hsieh M.C., Lin A.Y.C. Photoaged polystyrene microplastics serve as photosensitizers that enhance cimetidine photolysis in an aqueous environment. *Chemosphere.* 2022;290:133352.
15. Zeenat, Elahi A., Bukhari D.A., Shamim S., Rehman A. Plastics degradation by microbes: a sustainable approach. *J. King Saud Univ. Sci.* 2021;33(6):101538.
16. Wang J.H., Tian Y., Zhou B. Degradation and stabilization of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/polyhydroxyalkanoate biodegradable mulch films under different aging tests. *J. Polym. Environ.* 2022; 30(4):1366–1379.