



<https://doi.org/10.15407/polymerj.44.04.271>
УДК 678-19:678.4:678.01

О.П. ГРИГОР'ЄВА,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
e-mail: grigoryevaolga@i.ua
ORCID: 0000-0003-1781-7124

О.М. СТАРОСТЕНКО,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
e-mail: o_starostenko@ukr.net
ORCID: 0000-0002-8989-704X

К.Г. ГУСАКОВА,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
e-mail: polymernano@ukr.net
ORCID: 0000-0002-0827-7042

О.М. ФАЙНЛЕЙБ,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
e-mail: fainleib@i.ua
ORCID: 0000-0001-8658-4219

СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМОПЛАСТИЧНИХ ПСЕВДО-ВЗАЄМОПРОНИКНИХ ПОЛІМЕРНИХ СІТОК НА ОСНОВІ ПРИРОДНИХ ПОЛІ-3-ГІДРОКСИБУТИРАТУ ТА НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКУ

Термопластичні плівкові матеріали зі структурою псевдо-взаємопроникних полімерних сіток (псевдо-ВПС) були створені на основі природного напівкристалічного полі-3-гідроксибутирату (ПГБ) і натурального каучуку (НК), вміст НК варіювали в межах 2–40 мас.%; методами Фур'є ІЧ-спектроскопії, сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ), термогравіметричного аналізу (ТГА) і диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) було визначено залежності структура–властивості для ПГБ/НК термопластичних псевдо-ВПС за різного співвідношення компонентів. Значне неадитивне зростання механічних характеристик порівняно з індивідуальним ПГБ встановлено для зразків ПГБ/НК псевдо-ВПС за невеликого вмісту (до 15 мас. %) НК: для зразка за вмісту 5 мас. % НК зафіксовано найбільше зростання міцності при розриві (σ_r) на ~18,4 % ($\sigma_r \approx 22,5$ МПа); для зразка за вмісту 10 мас. % НК зафіксовано найбільше підвищення відносного подовження при розриві (ϵ_r) на ~215 % ($\epsilon_r \approx 48,8$ %). Методом Фур'є ІЧ-спектроскопії встановлено, що в зразках псевдо-ВПС при збільшенні вмісту НК відбуваються певні зміни у кристалічній структурі ПГБ-матриці, проте зміни хімічної будови компонентів у складі псевдо-ВПС не виявлено. Методом СЕМ у зразках ПГБ/НК псевдо-ВПС знайдено сферичні домени дисперсної еластомерної НК фази, розподілені у ПГБ-матриці, що свідчить про мікрофазовий поділ компонентів системи, зумовлений їх термодинамічною несумісністю; при цьому з підвищенням вмісту НК закономірно зростають розміри доменів дисперсної еластомерної фази з 10–20 мкм для зразка складу ПГБ/НК = 85/15 мас. % до ~100 мкм для зразка складу ПГБ/НК = 60/40 мас. %. Методом ТГА встановлено, що зразки ПГБ/НК псевдо-ВПС характеризуються високою стійкістю до термоокиснювальної деструкції, яка закономірно, хоча й неадитивно, посилюється при збільшенні вмісту НК. Деструкція зразків ПГБ/НК псевдо-ВПС відбувається у дві основні стадії: I стадія – за $T_g \sim 240$ – 285 °С, де фіксується основна втрата ваги зразками внаслідок руйнування макромолекул ПГБ-матриці; II стадія – за $T_g \sim 320$ – 380 °С, де відбувається окиснювальна деструкція НК складової. Розрахунки

Цитування: Григор'єва О.П., Старостенко О.М., Гусакова К.Г., Файнлейб О.М. Структура і властивості термопластичних псевдо-взаємопроникних полімерних сіток на основі природних полі-3-гідроксибутирату та натурального каучуку. *Полімерний журнал*. 2022. **44**, № 4. С. 271—282. <https://doi.org/10.15407/polymerj.44.04.271>

показали, що зі збільшенням вмісту НК максимальна швидкість термоокиснювальної деструкції зразків псевдо-ВПС закономірно знижується порівняно з індивідуальним ПГБ на 5–52 % при збільшенні вмісту НК від 2 до 40 мас. %, тобто їхня стійкість до термоокиснювальної деструкції підвищується. Методом ДСК визначено, що введення НК і зміна співвідношення компонентів при формуванні термопластичних ПГБ/НК псевдо-ВПС істотно та неадитивно впливають на всі теплофізичні характеристики досліджених зразків, що свідчить про значну перебудову їхньої мікрофазової (аморфної та кристалічної) структури за рахунок взаємопроникнення компонентів системи та формування змішаних ПГБ/НК мікрофаз за різного складу.

Ключові слова: полі-3-гідроксибутират, натуральний каучук, термопластичні псевдо-взаємопроникні полімерні сітки, мікрофазовий поділ, ступінь кристалічності.

Вступ

Відомо, що більшість термопластів мають цінний комплекс фізико-хімічних і механічних властивостей, завдяки якому широко застосовуються практично в усіх галузях промисловості. Дотепер людство виробило ~10 млрд тонн різних термопластів, більшість з яких досі існують на планеті, оскільки виробли з них характеризуються високою довговічністю (розкладаються сотні років) [1]. За весь час виробництва термопластів у світі було перероблено всього ~9 % їхніх відходів, більшість із них досі накопичуються на звалищах, повільно розкладаючись у природних умовах. Щорічно тільки у світовий океан потрапляє близько 9,5 млн тонн полімерних відходів. Вчені встановили, що в океані мікрочастинки полімерних відходів (так званий «мікропластик») став частиною харчового ланцюга, на кінці якого стоїть людина, тобто людство стало поїдати власні полімерні відходи. Екологи вважають, що планета Земля почала перетворюватись на планету «Пластик». Ще одна глобальна проблема полягає в тому, що основою більшості синтетичних полімерних матеріалів є нафтова сировина, невпинне викачування якої з земних надр може призвести до глобальної катастрофи, наслідки якої й досі невідомі.

Тому протягом останніх десятиріч увага як учених, так і дослідників з промислових компаній зосереджена на створенні та виробництві біопластиків з відновлюваних ресурсів і на їх основі виробів, здатних до біодеструкції за природних умов без виділення шкідливих речовин у навколишнє середовище [2–6]. Цим вимогам відповідають зокрема полігідроксіалканоати (ПГА) природного походження, найрозповсюдженішими представниками яких є полігідроксибутират (ПГБ) та його кополімери,

які продукуються кількома видами бактерій за умов дисбалансу поживних речовин (зокрема за великої кількості вуглецю й браку азоту, фосфору або кисню), що змушує бактерії за умов стресу виробляти ПГБ як свою їжу «про запас» [7–9]. Однак вадами ПГБ є зависокі жорсткість і ламкість. Серед відомих шляхів вирішення цієї проблеми найбільш економічно вигідним є модифікація ПГБ іншими еластичними полімерами, олігомерами тощо [2, 10–12]. Відомо, що натуральний каучук (НК, переважно поліізопрен) є полімером рослинного походження, який має високі фізико-механічні й технологічні властивості (високі ударна міцність, стійкість до розтріскування при згинанні, опір розриву, гасіння вібрації, водонепроникність тощо), серед яких особливе місце займає його надвисока еластичність (межа еластичності до ~1000 %); також НК притаманна біодеструкція під впливом деяких видів бактерій та грибів. Отже, використання НК для модифікації природного ПГБ і створення ПГБ/НК полімерних сумішей, які можна віднести до класу термопластичних псевдо-взаємопроникних полімерних сіток (псевдо-ВПС) [13], виглядає досить перспективним напрямом досліджень, особливо з огляду можливості контрольованого регулювання всього комплексу їхніх властивостей: підвищення еластичності, зменшення ламкості, зміна ступеня кристалічності ($X_{кр}$), температури плавлення ($T_{пл}$) ПГБ-матриці тощо. Відомо, що термопластичні ВПС – це комбінація з двох або більше полімерів, які мають сітку фізичних (нековалентних) зв'язків, тобто до складу таких систем можуть входити напівкристалічні полімери, потрійні блок-кополімери або іономери [13]. Особливістю таких систем є те, що завдяки сітці фізичних зв'язків компонентів у системі відбувається взаємопроникнення сегментів макромолекул

компонентів з утворенням змішаних мікрофаз, у яких наявні обидва компоненти за певного співвідношення. Суміші складу ПГБ/НК можна віднести до термопластичних псевдо-ВПС, оскільки у ПГБ наявні кристаліти, які є вузлами сітки фізичних зв'язків, а в НК відсутня сітка фізичних зв'язків.

Метою роботи було створити плівкові матеріали зі структурою термопластичних псевдо-ВПС на основі полімерів природного походження, таких як напівкристалічний полі-3-гідроксибутират і натуральний каучук, визначити їхні морфологічні особливості, теплофізичні й термічні властивості, а також механічні характеристики залежно від вмісту НК у ПГБ-матриці.

Експериментальна частина

У роботі був використаний ПГБ (порошок) фірми "Biomer" (Німеччина), синтезований бактеріями *Alcaligenes eutrophus*, з такими характеристиками: густина $\rho \approx 1,212 \text{ г/см}^3$, температура плавлення $T_{\text{пл}} \approx 168 \text{ }^\circ\text{C}$, температура склування $T_{\text{ск}} \approx 7 \text{ }^\circ\text{C}$, ступінь кристалічності $X_{\text{кр}} \approx 49 \text{ \%}$. НК (сирий каучук) був отриманий від фірми "Brasilstex Industria e Comercio de Borrachas Ltda" (Бразилія) і мав такі характеристики: $\rho \approx 0,915 \text{ г/см}^3$, показник заломлення $n_D^{20} \approx 1,5191$, НК на $\sim 98 \text{ \%}$ складався з 1,4-цисполізопрену. Плівкові зразки термопластичних ПГБ/НК псевдо-ВПС були отримані методом поливу з розчину (розчинник – хлороформ марки «ЧДА») у тефлонові форми з наступним видаленням розчинника та сушінням зразків за $T \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$ до сталої ваги. Таким чином були сформовані плівкові зразки ПГБ/НК термопластичні псевдо-ВПС, вміст НК у яких змінювався від 2 до 40 мас.%, а також зразки індивідуальних ПГБ і НК.

Величини межі міцності при розриві (σ_p) та відносного подовження при розриві (ε_p) були

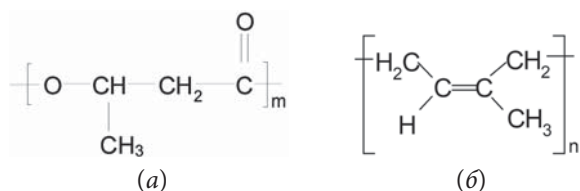


Рис. 1. Хімічна будова полімерного ланцюга ПГБ (a) і НК (b)

отримані за допомогою випробувальної машини «TIRATEST-2151» за одновісного розтягування зразків зі швидкістю переміщення активного затискача 50 мм/хв із зусиллям, що забезпечує зміну навантаження до 1 кН згідно з ASTM D882. Для вимірювань використовували зразки у вигляді смужок завширшки 5,0 мм з робочою довжиною (відстанню між затискачами) 25,0 мм. Похибка вимірювання становила близько $\pm 4,6 \text{ \%}$.

Хімічну будову синтезованих зразків досліджували методом ФТІЧ-спектроскопії з використанням ФТІЧ-спектрометра «Bruker Tensor 27 DTGS» з Фур'є-перетворенням у діапазоні хвильових чисел 4000–400 см^{-1} . Для кожного спектра було усереднено 32 послідовні скани роздільної здатності 4 см^{-1} .

Методом сканувальної електронної мікроскопії (SEM) були встановлені морфологічні особливості отриманих ПГБ/НК плівкових зразків, використовували електронний мікроскоп фірми Jeol JSM-6490 (Tokyo, Japan) з роздільною здатністю 3 нм, попередньо поверхня зразків була покрита шаром сплаву золота з платиною завтовшки 300 Å, прискорювальна напруга при скануванні поверхні зразків становила 20 кВ.

Методом термогравіметричного аналізу (ТГА) визначено стійкість зразків ПГБ/НК термопластичних псевдо-ВПС до термоокиснювальної деструкції, використовували аналізатор «TA Instruments TGA Q-50», швидкість лінійного нагрівання зразків 20 $^\circ\text{C}/\text{хв}$, діапазон температур $T \approx 20\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$, вимірювання проводили на повітрі.

Теплофізичні властивості зразків дослідили методом диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) з використанням калориметра «TA Instruments 2920 MDSC» у температурному інтервалі від -80 до $+210 \text{ }^\circ\text{C}$ за швидкості нагрівання зразків 20 $^\circ\text{C}/\text{хв}$. Для досліджених зразків використовували режим сканування «нагрівання-охолодження-нагрівання», для аналізу були обрані ДСК-термограми, отримані при другому нагріванні зразка, що дало змогу виключити вплив термічної передісторії на теплофізичні характеристики зразків. Середина ендотермічного переходу на кривих температурної залежності теплоємності $C_p = f(T)$ відповідає температурі склування ($T_{\text{ск}}$) зразка. Температура плавлення ($T_{\text{пл}}$) відповідає

максимуму на ендотермі плавлення, теплоту плавлення (ΔH) розраховували за площею під піком плавлення, а ступінь кристалічності ($X_{кр}$) розраховували, виходячи з того, що значення ентальпії плавлення 100 % кристалічного ПГБ становить $\Delta H_{пл} \approx 146$ Дж/г [14].

Результати дослідження та їх обговорення

На рис. 2 наведено криві концентраційної залежності межі міцності при розриві (σ_p) та відносного подовження при розриві (ϵ_p) для ПГБ/НК термопластичних псевдо-ВПС. Чітко видно, що зі зміною співвідношення компонентів характер залежності змінюється неадитивно й немонотонно, при цьому за невеликого вмісту (до 10–20 мас.%) НК у зразках спостерігається значне зростання величин σ_p і ϵ_p , на відповідних кривих фіксуються екстремуми. Встановлено, що плівкові зразки індивідуальних ПГБ і НК мають такі характеристики: для ПГБ $\sigma_p \approx 19,0$ МПа і $\epsilon_p \approx 15,5$ %, для НК $\sigma_p \approx 15,3$ МПа і $\epsilon_p = 12,8$ %. Найбільше зростання (порівняно з індивідуальним ПГБ) величини σ_p було зафіксоване для зразка ПГБ/НК термопластичної псевдо-ВПС, що містить 5 мас. % НК, і становило ~ 18 % ($\sigma_p \approx 22,5$ МПа), а найбільше зростання величини ϵ_p було зафіксоване для зразка, що містить 10 мас. % НК, і становило 215% ($\epsilon_p \approx 48,8$ %). Така поведінка концентраційних залежностей

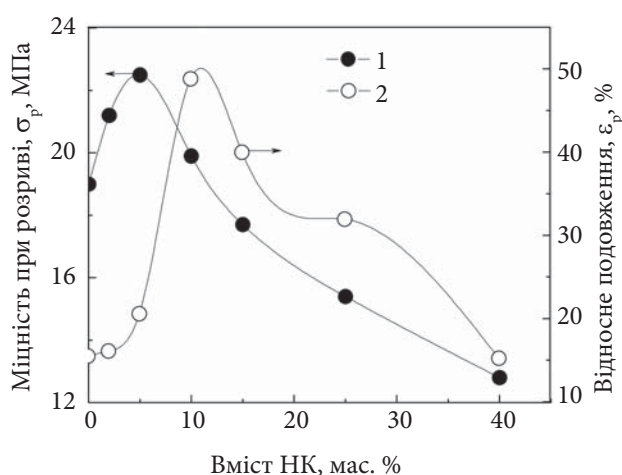


Рис. 2. Криві концентраційної залежності міцності при розриві (1) та відносного подовження при розриві (2) для термопластичних ПГБ/НК псевдо-ВПС

фізико-механічних характеристик свідчить про те, що термопластичним псевдо-ВПС з невеликим вмістом одного з компонентів притаманний синергізм властивостей: механічні показники термопластичних псевдо-ВПС перевершують властивості індивідуальних ПГБ і НК. У полімерних сумішах це можливо лише за умови взаємного впливу компонентів при формуванні мікрофазової структури системи, при цьому у термопластичних псевдо-ВПС синергізм властивостей можливий лише в разі взаємопроникнення компонентів у мікрофазі один одного і утворення мікрофаз змішаного складу (нижче це буде доведено методом ДСК). Отже, можна зробити висновок, що в досліджених термопластичних ПГБ/НК псевдо-ВПС у процесі формування зразків відбувається зміна мікрофазової структури складових за рахунок взаємопроникнення компонентів, що передбачає існування вимушеної сумісності компонентів системи. Також можливі зміни кристалічної структури та ступеня кристалічності ПГБ у складі псевдо-ВПС, останнє буде досліджено нижче методами ФТІЧ і ДСК.

Щоб виявити можливі конформаційні зміни у зразках, наприклад кристалізацію, яка зумовлює збільшення, зменшення або зміщення відповідних характерних смуг поглинання на ФТІЧ-спектрах, та особливості хімічної будови ПГБ і НК у складі термопластичних псевдо-ВПС, було виконано ФТІЧ-спектроскопічне дослідження синтезованих зразків, відповідні спектри наведено на рис. 3. ФТІЧ-спектр ін-

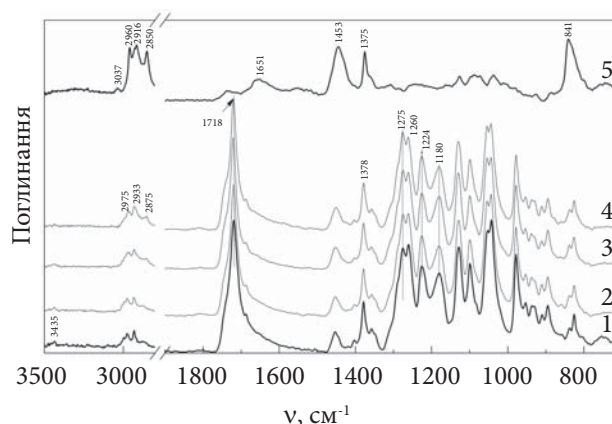


Рис. 3. ФТІЧ-спектри поглинання індивідуальних ПГБ (1), НК (5) і термопластичних ПГБ/НК псевдо-ВПС, що містять: 5 (2), 25 (3) і 40 мас. % НК (4)

дивідуального ПГБ (рис. 3, крива 1) характеризується наявністю характеристичних смуг поглинання, які відповідають валентним коливанням С–О груп ($\nu \approx 1275 \text{ см}^{-1}$), С=О груп ($\nu \approx 1718 \text{ см}^{-1}$), С–Н груп ($\nu \approx 2875 \text{ см}^{-1}$, $\nu \approx 2933 \text{ см}^{-1}$ і $\nu \approx 2975 \text{ см}^{-1}$), а смуга поглинання з максимумом при $\nu \approx 3435 \text{ см}^{-1}$ відповідає валентним коливанням кінцевих ОН груп [15]. Згідно з роботою [16], смуга поглинання з максимумом при $\nu \approx 1180 \text{ см}^{-1}$ відповідає валентним асиметричним коливанням ланцюга –С–О–С– в аморфних мікрофазах ПГБ, смуга з максимумом при $\nu \approx 1224 \text{ см}^{-1}$ – асиметричним коливанням –С–С–О– груп у кристалічних мікрофазах ПГБ за рахунок утворення спіральних ланцюгів, а смуги з максимумами при $\delta \approx 1275 \text{ см}^{-1}$ і $\delta \approx 1260 \text{ см}^{-1}$ відповідають деформаційним віяловим коливанням CH_2 груп у кристалічних мікрофазах ПГБ, тобто індивідуальний ПГБ є напівкристалічним полімером.

На ФТГЧ-спектрі індивідуального НК (рис. 3, крива 5) домінують смуги поглинання з максимумами при $\nu \approx 2916 \text{ см}^{-1}$ і $\nu \approx 2850 \text{ см}^{-1}$, які відповідають валентним коливанням CH_2 груп, а також смуги поглинання з максимумами при $\nu \approx 2960 \text{ см}^{-1}$, $\delta \approx 445 \text{ см}^{-1}$ і $\delta \approx 1375 \text{ см}^{-1}$, що відповідають валентним і деформаційним коливанням метильних груп. Також спостерігається інтенсивна смуга поглинання при $\delta \approx 841 \text{ см}^{-1}$, яка відповідає позаплощинним коливанням =С–Н груп. Малоінтенсивні смуги з максимумами при $\nu \approx 3037 \text{ см}^{-1}$ відповідають валентним коливанням =С–Н груп, при $\nu \approx 2723 \text{ см}^{-1}$ – метильних груп і при $\delta \approx 1651 \text{ см}^{-1}$ – деформаційним коливанням С=С груп.

Порівняння ФТГЧ-спектрів ПГБ/НК термопластичних псевдо-ВПС (рис. 3, криві 2–4) зі спектрами індивідуальних ПГБ і НК (рис. 3,

криві 1 і 5) показало стабільність частотного положення основних характеристичних смуг поглинання обох полімерів, а також відсутність нових смуг поглинання, що свідчить про стабільність хімічної будови компонентів у складі псевдо-ВПС. Проте для всіх досліджених зразків ПГБ/НК зафіксовано перерозподіл інтенсивності смуг поглинання з максимумами при $\nu \approx 1275 \text{ см}^{-1}$ і $\nu \approx 1260 \text{ см}^{-1}$, які, як зазначалося вище, спричинені деформаційними віяловими коливаннями CH_2 груп із кристалічних мікрофаз ПГБ: інтенсивність смуг поглинання з максимумом при $\delta \approx 1275 \text{ см}^{-1}$ поступово перевищує інтенсивність смуг поглинання з максимумом при $\delta \approx 1260 \text{ см}^{-1}$. Також зі збільшенням вмісту НК у зразках фіксується зниження інтенсивності смуг поглинання з максимумом при $\nu \approx 1180 \text{ см}^{-1}$ (асиметричні коливання ланцюга –С–О–С– в аморфних мікрофазах ПГБ) та зростання інтенсивності смуг поглинання при $\nu \approx 1224 \text{ см}^{-1}$ (асиметричні коливання –С–С–О– груп у кристалічних мікрофазах ПГБ). Отже, можна зробити висновок, що в зразках псевдо-ВПС при збільшенні вмісту НК відбуваються зміни кристалічної структури ПГБ-матриці, детальніше це питання буде досліджено нижче методом ДСК.

Типові СЕМ мікрофотографії поверхні зразків термопластичних псевдо-ВПС складу ПГБ/НК, що містять 15 і 40 мас. % НК, наведено на рис. 4а і 4б відповідно, для порівняння наведена мікрофотографія поверхні індивідуального ПГБ (рис. 4в). Встановлено, що в досліджених зразках псевдо-ВПС відбувається мікрофазовий поділ компонентів системи, про що свідчить наявність на мікрофотографіях зразків сферичних включень НК, розподілених у термопластичній ПГБ-матриці. На підставі

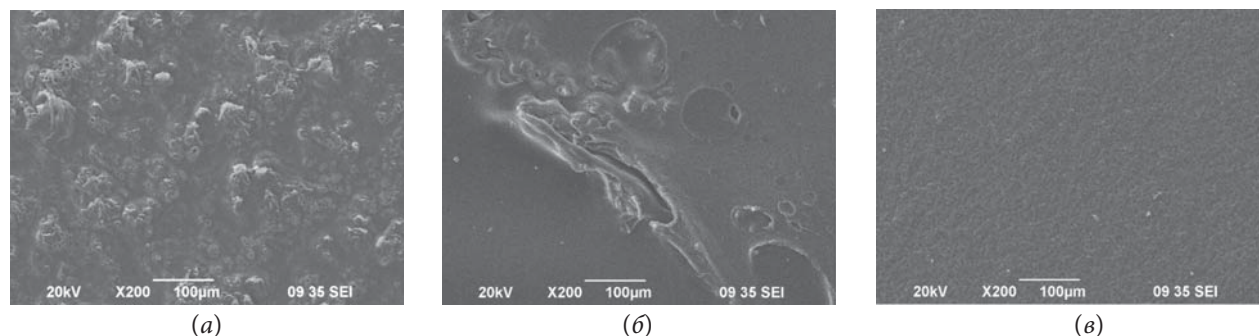


Рис. 4. СЕМ мікрофотографії термопластичних ПГБ/НК псевдо-ВПС, що містять 15 (а) і 40 мас. % НК (б), а також індивідуального ПГБ (в)

аналізу даних морфологічних особливостей досліджених зразків зроблено припущення, що в процесі отримання зразків мікрофазовий поділ компонентів відбувався за механізмом нуклеації і росту. Виявлено, що з підвищенням у зразках частки НК розмір доменів дисперсної еластомерної фази закономірно збільшується. Так, у зразку термопластичної псевдо-ВПС складу ПГБ/НК = 85/15 мас.% розміри каучукових доменів були здебільшого в межах 10–20 мкм (рис. 4а), проте в зразку складу ПГБ/НК = 60/40 мас.% розміри доменів НК значно зросли і варіювалися в межах 20–100 мкм. Отримані нами результати узгоджуються з даними роботи [17], де при дослідженні сумішей на основі ПГБ та етилен-пропілен-дієнового каучуку (ЕПДК) було показано, що зі збільшенням вмісту ЕПДК розміри його дисперсних мікрофаз також істотно зростали, автори пояснили цей ефект коалесценцією дисперсних частинок ЕПДК.

На рис. 5 наведені експериментальні та теоретичні криві ТГА для досліджених ПГБ/НК термопластичних псевдо-ВПС та індивідуальних ПГБ і НК. Встановлено, що індивідуальний ПГБ характеризується досить високою стійкістю до термоокиснення, деградація відбувається, практично, в одну стадію, температура початку деградації $T_{д\text{ поч}} \approx 235$ °С, температура максимальної швидкості деградації $T_{д\text{ макс}} \approx 268$ °С; деградація відбувається у досить вузькому температурному інтервалі ($T_{д} \sim 235\text{--}285$ °С), що може свідчити про високу хімічну однорідність ПГБ, втрата маси на основній стадії деградації становить ~ 99 %,

коковий залишок за $T \sim 690$ °С становить 0 %. Vogel та ін. [18] встановили, що термоокиснювальна деградація ПГБ починається з обривання ланцюга за ефірними зв'язками за реакцією *цис*-елімінування, внаслідок чого в інтервалі $T \sim 211\text{--}355$ °С утворюються кротонова та ізокротонова кислоти, далі вони розкладаються на діоксид вуглецю та пропен, який за $T \geq 400$ °С розкладається на монооксид вуглецю й водень (рис. 6).

Дані ТГА (рис. 5) свідчать про те, що індивідуальний НК також характеризується високою стійкістю до термоокиснювальної деградації (вищою за термостійкість ПГБ), на кривій ТГА фіксуються дві основні стадії деградації: I стадія в області температур $T \sim 300\text{--}415$ °С, при якій втрата ваги становить 84,3 %, $T_{д\text{ макс1}} \approx 372$ °С; II стадія – за $T \sim 450\text{--}520$ °С із втратою ваги $\approx 6,2$ %, $T_{д\text{ макс2}} \approx 470$ °С; коксовий залишок за $T \sim 690$ °С становить $\sim 0,9$ %. Лі та ін. [19] встановили, що під час термодеструкції НК в атмосфері кисню відбувається низка хімічних реакцій: за $T \sim 300$ °С відбуваються одночасно реакції окиснення, зшивання та розриву полімерних ланцюгів практично без втрати ваги; за $T > 300$ °С основною реакцією є окиснювальна деградація НК з утворенням альдегідів, кетонів, карбоксильної кислоти й етерів. У роботі [20] встановлено, що стадія деградації за $T \sim 430\text{--}600$ °С пов'язана з руйнуванням вуглецевого скелета НК.

Встановлено, що досліджені ПГБ/НК термопластичні псевдо-ВПС також характеризуються високою стійкістю до термоокиснювальної

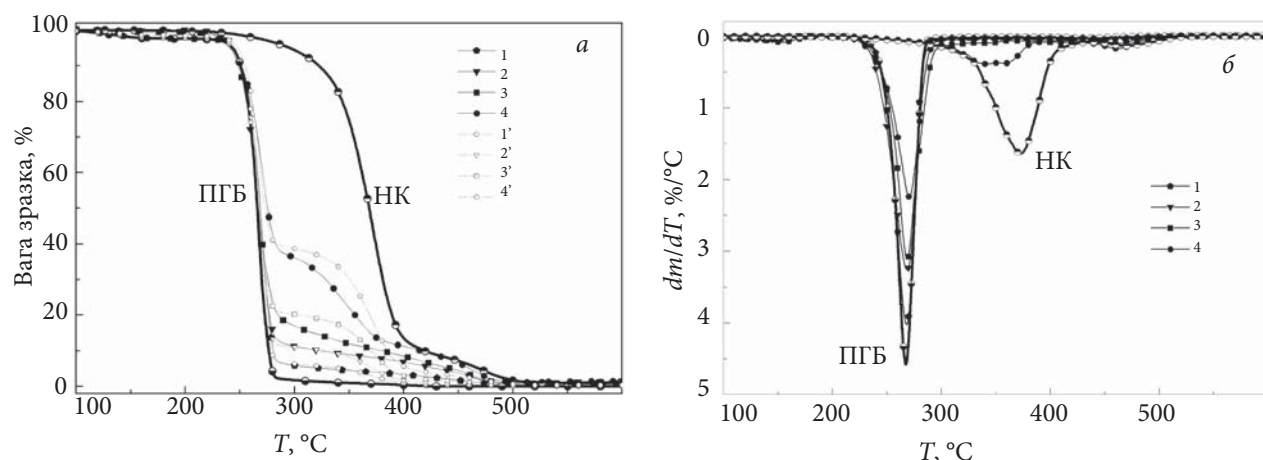


Рис. 5. Типові експериментальні криві ТГА (а) та відповідні диференційні криві (б) для індивідуальних ПГБ і НК (вказано на графіку) і термопластичних ПГБ/НК псевдо-ВПС, які містять 5 (1), 10 (2), 20 (3) і 40 мас. % НК (4); 1', 2', 3' і 4' – відповідні теоретичні (адитивні) криві

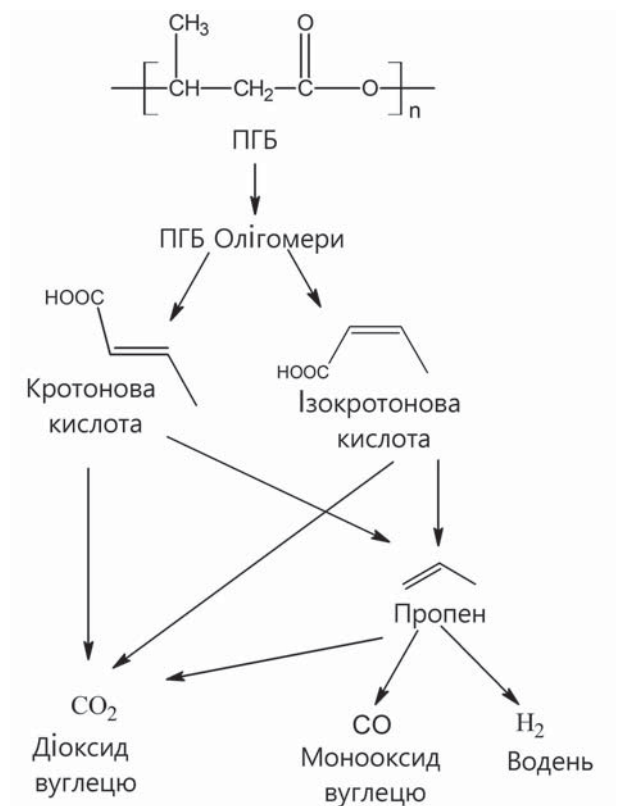


Рис. 6. Продукти термоокиснювальної деструкції ПГБ [18]

деструкції, яка закономірно, хоча й неадитивно, підвищується при збільшенні вмісту НК (рис. 5а, криві 1–4 та 1'–4'). На всіх ТГА кривих зразків ПГБ/НК псевдо-ВПС фіксуються щонайменше дві основні стадії термоокиснювальної деструкції: I стадія в області $T_d \sim 240\text{--}285\text{ }^\circ\text{C}$, де відбувається основна втрата ваги зразками внаслідок деструкції макромолекул ПГБ; II стадія – за $T_d \sim 320\text{--}380\text{ }^\circ\text{C}$, де, переважно, відбувається окиснювальна деструкція макромолекул НК складової. Для зразків за вмісту НК ≥ 25 мас. % фіксується також III невелика стадія деструкції за $T \sim 450\text{--}520\text{ }^\circ\text{C}$, коли, як зазначалося вище, руйнується вуглецевий скелет НК. Знайдено, що за $T \geq 340\text{--}380\text{ }^\circ\text{C}$ для всіх зразків ПГБ/НК псевдо-ВПС залежно від вмісту НК фіксується істотне та неадитивне підвищення термостійкості зразків, що можна пояснити перебігом хімічних процесів між компонентами системи внаслідок деструкції ПГБ (рис. 6) і появи ненасичених сполук, здатних реагувати з групами $>\text{C}=\text{C}<$ НК складової і утворювати зшиті структури, які є

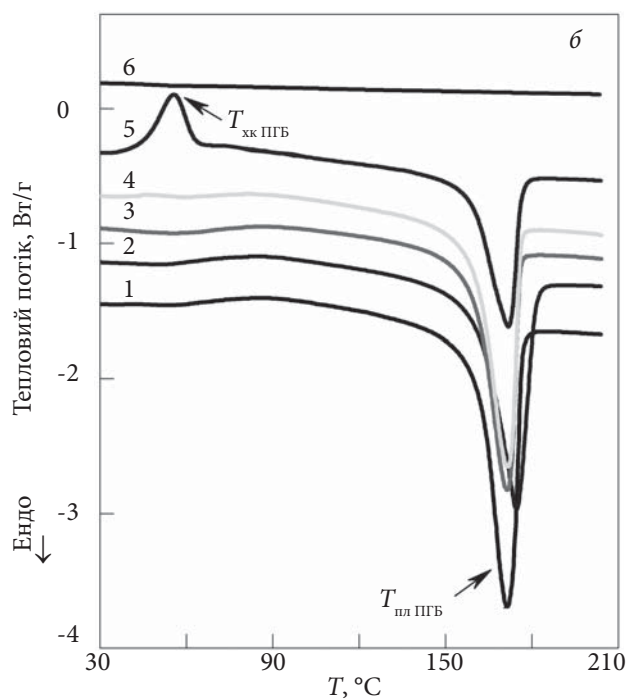
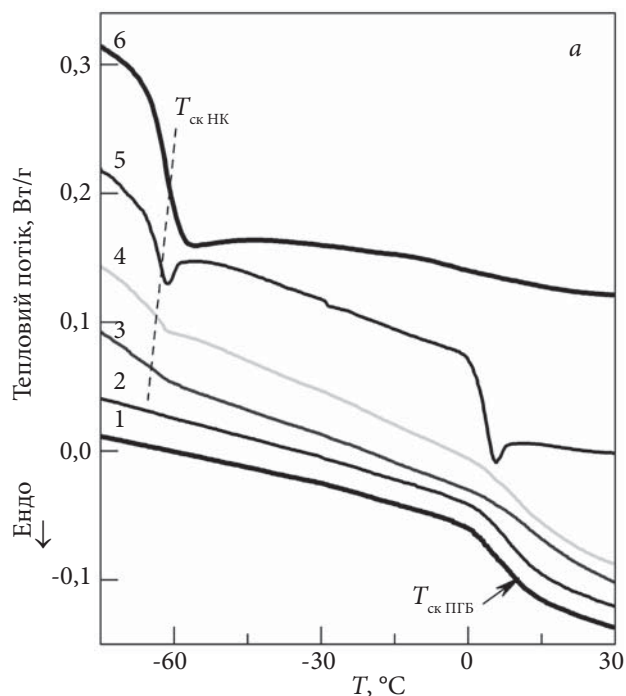


Рис. 7. Типові ДСК термограми в області температур, де відбуваються теплофізичні процеси в аморфних (а) та кристалічних фазах (б) у зразках: ПГБ (1); ПГБ/НК псевдо-ВПС за вмісту 2 (2); 15 (3), 25 (4), 40 мас. % НК (5); НК (6). ДСК термограми розведені вздовж осі Y для кращого сприйняття

більш термостійкими. Проведені розрахунки показали, що на відміну від індивідуального ПГБ у всіх досліджених ПГБ/НК псевдо-ВПС

зі збільшенням вмісту НК закономірно зменшується максимальна швидкість термоокиснювальної деструкції (в області $T \sim 230\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$, рис. 5б): на $\sim 5\%$ для зразка складу ПГБ/НК = 98/2 мас. % та на $\sim 52\%$ для зразка складу ПГБ/НК = 60/40 мас. %. Отже, можна зробити висновок, що наявність НК у складі зразків ПГБ/НК псевдо-ВПС збільшує, хоча й неадитивно, їхню стійкість до термоокиснювальної деструкції, при цьому чим більший вміст НК, тим вища терmostійкість зразків.

Методом ДСК визначено теплофізичні властивості зразків термопластичних ПГБ/НК псевдо-ВПС залежно від співвідношення компонентів і для індивідуальних ПГБ і НК, відповідні термограми наведено на рис. 7, а теплофізичні характеристики – у таблиці. Встановлено, що як і очікувалося, індивідуальний ПГБ є напівкристалічним полімером з температурою плавлення кристалітів $T_{\text{пл}} \approx 171,3\text{ }^\circ\text{C}$, ентальпією плавлення $\Delta H_{\text{пл}} \approx 77,5\text{ Дж/г}$, ступенем кристалічності $X_{\text{кр}} \approx 53,1\%$ і температурою склування аморфної фази $T_{\text{ск}} \approx 6,5\text{ }^\circ\text{C}$, тоді як індивідуальний НК є повністю аморфним полімером з $T_{\text{ск}} \approx -61,9\text{ }^\circ\text{C}$ (таблиця).

ДСК термограми (рис. 7, криві 2–5) термопластичних ПГБ/НК псевдо-ВПС, що містять 2–40 мас.% НК, загалом подібні до термограми індивідуального ПГБ, оскільки ПГБ є матрицею. Проте чітко видно (таблиця), що введення НК у ПГБ-матрицю та зміна співвідношення

компонентів істотно впливають на всі без винятку теплофізичні характеристики утворених ПГБ/НК псевдо-ВПС, що свідчить про значну перебудову їхньої мікрофазової (аморфної та кристалічної) структури, яка залежить від вмісту НК у дисперсній фазі зразків. Так, введення лише 2 мас.% НК у ПГБ-матрицю зумовлює зменшення $T_{\text{ск ПГБ}}$ на $\approx 0,4\text{ }^\circ\text{C}$, зростання $T_{\text{пл}}$ на $\approx 3,4\text{ }^\circ\text{C}$ та зменшення $X_{\text{кр}}$ на $\approx 1,1\%$ (порівняно з індивідуальним ПГБ). Дані вивчення зміни теплофізичних характеристик свідчать про те, що в аморфній фазі ПГБ-матриці підвищується кінетична рухливість сегментів макромолекул ПГБ, внаслідок чого спостерігається зменшення величини $T_{\text{ск}}$. Водночас у кристалічній фазі ПГБ формуються більші за розмірами або більш упорядковані кристаліти, про що свідчить зазначене зростання величини $T_{\text{пл}}$, однак кристалітів формується менше, тому спостерігається зменшення значень $X_{\text{кр}}$ ПГБ-матриці. Описані зміни теплофізичних характеристик у сумішах термодинамічно несумісних полімерів можливі за умови взаємного впливу компонентів, яке може відбуватися лише за рахунок взаємопроникнення компонентів системи у мікрофазі один одного.

З даних таблиці видно, що з підвищенням вмісту НК у досліджених ПГБ/НК псевдо-ВПС відбуваються немонотонні та неадитивні зміни практично всіх теплофізичних характеристик,

Таблиця. Теплофізичні характеристики термопластичних ПГБ/НК псевдо-ВПС

ПГБ : НК, мас. %	$T_{\text{ск}}\text{ }^\circ\text{C}$		$T_{\text{пл}}\text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл}}\text{ }^{\text{a)}}\text{ Дж/г}$	$\Delta H_{\text{пл ад}}\text{ }^{\text{б)}}\text{ Дж/г}$	$\Delta H_{\text{пл ПГБ}}\text{ }^{\text{в)}}\text{ Дж/г}$	$X_{\text{кр}}\text{ }^{\text{г)}}\text{ \%}$
	ПГБ- складова	НК- складова					
100 : 0	6,5	–	171,3	77,5	77,5	77,5	53,1
98 : 2	6,1	–	174,7	74,4	76,0	75,9	52,0
95 : 5	4,2	–	173,7	74,3	73,6	78,2	53,6
90 : 10	3,9	–69,5	171,4	72,5	69,8	80,6	55,2
85 : 15	11,9	–66,7	171,3	68,8	65,9	80,9	55,4
75 : 25	10,4	–62,6	171,5	86,1	58,1	114,8	78,6
60 : 40	1,7	–62,9	171,8	69,7	46,5	116,2	79,6
0 : 100	–	–61,9	–	0	0	0	0

^{а)} $\Delta H_{\text{пл}}$ розраховано з площі під піком плавлення зразка; ^{б)} $\Delta H_{\text{пл ад}}$ розраховано за правилом адитивності; ^{в)} $\Delta H_{\text{пл ПГБ}}$ розраховано на основі значень $\Delta H_{\text{пл}}$ із урахуванням масової частки ПГБ у зразках; ^{г)} $X_{\text{кр}}$ розраховано на основі значень ентальпії плавлення 100% кристалічного ПГБ ($\Delta H_{\text{пл}} = 146,0\text{ Дж/г}$) і з урахуванням масової частки ПГБ у зразках

що підтверджує взаємний вплив компонентів на формування їхньої мікрофазової структури в складі зразків. Так, у зразках, що містять НК ≥ 10 мас. %, крім аморфної та кристалічної мікрофаз ПГБ з'являється аморфна мікрофаза НК з власною $T_{ск}$, яка зростає від $-69,5$ до $-62,9$ °C при підвищенні вмісту НК від 10 до 40 мас. % відповідно (рис. 7, таблиця), що свідчить про зменшення рухливості кінетичних сегментів макромолекул НК у дисперсній аморфній фазі зразків.

Водночас, у цих зразках із підвищенням вмісту НК істотно й немонотонно змінюється $T_{ск}$ ПГБ матриці (таблиця): при збільшенні вмісту НК від 2 до 10 мас.% чітко фіксується зниження $T_{ск}$ ПГБ-матриці з $\approx 6,1$ до $\approx 3,9$ °C, що, очевидно, свідчить про наявність гнучких сегментів макромолекул НК у змішаних мікрофазах, сформованих у ПГБ-матриці. Як зазначалося вище, це сприяє підвищенню механічних характеристик для зразків ПГБ/НК псевдо-ВПС за вмісту НК ≤ 10 мас. %. Але з підвищенням вмісту НК до 15 і 25 мас. % величина $T_{ск}$ зростає до 11,9 і 10,4 °C відповідно, що пов'язано зі зменшенням рухливості кінетичних сегментів макромолекул ПГБ-складової досліджених зразків. Подальше підвищення частки НК до 40 мас.% зумовлює знову зниження $T_{ск}$ до 1,7 °C, що свідчить про зростання рухливості кінетичних сегментів макромолекул ПГБ-складової у змішаних мікрофазах, збагачених ПГБ, за рахунок, очевидно, підвищення вмісту в цих мікрофазах більш гнучких сегментів макромолекул НК.

Отже, всі ці зміни теплофізичних характеристик можна пояснити формуванням аморфних мікрофаз змішаного складу, в яких наявні обидва компоненти ПГБ і НК за різного співвідношення, що зумовлюється різним ступенем мікрофазового поділу компонентів системи через їх термодинамічну несумісність. Слід зазначити, що наявність у зразках кристалічної фази ПГБ також може спричинити немонотонні зміни $T_{ск}$ компонентів в аморфних мікрофазах, збагачених ПГБ чи НК, через імовірний вміст у них невеликих за розміром дефектних кристалітів ПГБ, які можуть додатково гальмувати рухливість кінетичних сегментів макромолекул обох компонентів.

Як видно з таблиці, при збільшенні вмісту НК з 5 до 40 мас. % у термопластичних ПГБ/НК

псевдо-ВПС спостерігаються також зміни температури плавлення ($T_{пл} \approx 173,7-171,8$ °C) та значне неадитивне зростання величини ентальпії плавлення ПГБ складової ($\Delta H_{пл ПГБ} \approx 78,2-116,2$ Дж/г) і, як наслідок, неадитивне збільшення ступеня кристалічності зразків ($X_{кр} \approx 53,6-79,6$ %). Крім того, для зразка ПГБ/НК = 60/40 мас. % в області $T \sim 40-65$ °C (рис. 7, крива 5) спостерігається холодна кристалізація з максимумом за $T_{хк} \approx 55,7$ °C. Зазвичай холодна кристалізація спостерігається за температури, вищої за температуру склування сумішей полімерів, коли полімерні ланцюги, здатні кристалізуватися, мають достатню сегментальну рухливість для кристалізації [21]. Такі зміни теплофізичних характеристик у кристалічній фазі ПГБ-матриці свідчать про значний вплив макромолекул НК на процес кристалізації ПГБ у складі ПГБ/НК псевдо-ВПС, з чого можна зробити загальний висновок, що чим більший вміст НК, тим сильніший його вплив на формування мікрофазової структури ПГБ матриці.

Висновки

Термопластичні плівкові матеріали зі структурою псевдо-взаємопроникних полімерних сіток (псевдо-ВПС) були створені на основі природного напівкристалічного полі-3-гідроксибутирату (ПГБ) і натурального каучуку (НК), вміст НК варіювали у межах 2–40 мас. %; методами Фур'є ІЧ-спектроскопії, сканувальної електронної мікроскопії (SEM), термогравіметричного аналізу (ТГА) і диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) було визначено залежність структура–властивості для ПГБ/НК термопластичних псевдо-ВПС за різного співвідношення компонентів. Значне неадитивне покращення механічних характеристик порівняно з індивідуальним ПГБ встановлено для зразків ПГБ/НК псевдо-ВПС за невеликого вмісту (до 15 мас. %) НК: для зразка за вмісту 5 мас. % НК зафіксовано найбільше зростання міцності при розриві на $\sim 18,4$ % ($\sigma_p \approx 22,5$ МПа); для зразка за вмісту 10 мас. % НК зафіксовано найбільше підвищення відносного подовження при розриві на ~ 215 % ($\epsilon_p \approx 48,8$ %). Методом Фур'є ІЧ-спектроскопії встановлено, що в зразках псевдо-ВПС при збільшенні вмісту НК

відбуваються певні зміни у кристалічній структурі ПГБ-матриці, проте зміни хімічної будови компонентів у складі псевдо-ВПС не виявлено. Методом СЕМ у зразках ПГБ/НК псевдо-ВПС виявлено сферичні домени дисперсної еластомерної НК фази, які розподілені у ПГБ-матриці, що свідчить про мікрофазовий поділ компонентів системи, зумовлений їх термодинамічною несумісністю, при цьому з підвищенням вмісту НК закономірно збільшуються розміри доменів дисперсної еластомерної фази з 10–20 мкм для зразка складу ПГБ/НК = 85/15 мас. %, до ~100 мкм для зразка складу ПГБ/НК = 60/40 мас. %. Методом ТГА встановлено, що зразки ПГБ/НК псевдо-ВПС характеризуються високою стійкістю до термоокиснювальної деструкції, яка закономірно, хоча й неадитивно, підвищується при збільшенні вмісту НК. Деструкція зразків ПГБ/НК псевдо-ВПС відбувається у дві основні стадії: I стадія – за $T_d \sim 240\text{--}285$ °С, де фіксується

основна втрата ваги зразками внаслідок руйнування макромолекул ПГБ-матриці; II стадія – при $T_d \sim 320\text{--}380$ °С, де відбувається окиснювальна деструкція НК складової. Розрахунки показали, що зі збільшенням вмісту НК максимальна швидкість термоокиснювальної деструкції зразків псевдо-ВПС закономірно знижується порівняно з індивідуальним ПГБ на 5–52 % при збільшенні вмісту НК від 2 до 40 мас. %, тобто їхня стійкість до термоокиснювальної деструкції підвищується. Методом ДСК виявлено, що введення НК і зміна співвідношення компонентів при формуванні ПГБ/НК псевдо-ВПС істотно й неадитивно впливають на всі теплофізичні характеристики досліджених зразків, що свідчить про значну перебудову їхньої мікрофазової (аморфної та кристалічної) структури за рахунок взаємопроникнення компонентів системи та формування змішаних ПГБ/НК мікрофаз різного складу.

REFERENCES

1. Ali S. S., Elsamahy T., Koutra E., Kornaros M., El-Sheekh M., Abdelkarim E. A., Zhu D., Sun J. Degradation of conventional plastic wastes in the environment: A review on current status of knowledge and future perspectives of disposal. *Science of the Total Environment*, 2021, **771**: 144719. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144719>.
2. Sivan A. New perspectives in plastic biodegradation. *Current opinion in biotechnology*, 2011, **22**: 422–426. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2011.01.013>.
3. Shimao M. Biodegradation of plastics. *Current opinion in biotechnology*, 2001, **12**: 242–247. [https://doi.org/10.1016/S0958-1669\(00\)00206-8](https://doi.org/10.1016/S0958-1669(00)00206-8).
4. Bahl S., Dolma J., Singh J.J., Sehgal S. Biodegradation of plastics: A state of the art review. *Materials today: Proceedings*, 2021, **39**: 31–34. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.096>.
5. Mohee R., Unmar G. Determining biodegradability of plastic materials under controlled and natural composting environments. *Waste management*, 2007, **27**(11): 1486–1493. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.07.023>.
6. Boyandin A.N., Prudnikova S.V., Karpov V.A., Ivonin V.N., Đỗ N.L., Nguyễn T.H., Lê T.M.H., Filichev N.L., Levin A.L., Filipenko M.L., Volova T.G., Gitelson I.I. Microbial degradation of polyhydroxyalkanoates in tropical soils. *International biodeterioration & biodegradation*, 2013, **83**: 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.04.014>.
7. Artsis M.I., Bonartsev A.P., Iordanskii A.L., Bonartseva G.A., Zaikov G.E. Biodegradation and medical application of microbial poly(3-hydroxybutyrate). *Molecular crystals and liquid crystals*, 2012, **555**: 232–262. <https://doi.org/10.1080/15421406.2012.635549>.
8. Getachew A., Woldeesenbet F. Production of biodegradable plastic by polyhydroxybutyrate (PHB) accumulating bacteria using low cost agricultural waste material. *BMC Research Notes*, 2016, **9**: 509. <https://doi.org/10.1186/s13104-016-2321-y>.
9. Hamdy S.M., Danial A.W., El-Rab S.M.F.G., Shoreit A.A.M., Hesham A.El-L. Production and optimization of bioplastic (polyhydroxybutyrate) from *Bacillus cereus* strain SH-02 using response surface methodology. *BMC Microbiology*, 2022, **22**: 183. <https://doi.org/10.1186/s12866-022-02593-z>.
10. Parulekar Y., Mohanty A.K. Biodegradable toughened polymers from renewable resources: blends of polyhydroxybutyrate with epoxidized natural rubber and maleated polybutadiene. *Green chemistry*, 2006, **8**: 206–213. <https://doi.org/10.1039/B508213G>.
11. Popa M.S., Frone A.N., Panaitescu D.M. Polyhydroxybutyrate blends: A solution for biodegradable packaging? *International journal of biological macromolecules*. 2022, **207**: 263–277. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.02.185>.

12. Yu L., Deana K., Li L. Polymer blends and composites from renewable resources. Progress in polymer science, 2006, **31**: 576–602. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.03.002>.
13. Sperling L.H. Interpenetrating polymer networks: Now thermoplastic. Modern plastics, 1981, **58**: 74–76, 78. <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-3830-7>.
14. Barham P. J., Keller A., Otun E. L., Holmes P. A. Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate. Journal of material science, 1984, **19**: 2781–2794. <https://doi.org/10.1007/BF01026954>.
15. Zhang L., Deng X., Zhao S., Huang Z. Biodegradable polymer blends of poly(3-hydroxybutyrate) and starch acetate. Polymer international, 1997, **44**(1): 104–110. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199709\)44:1<104::AID-PI812>3.0.CO;2-%23](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199709)44:1<104::AID-PI812>3.0.CO;2-%23).
16. Porter M., Yu J. Monitoring the *in situ* crystallization of native biopolyester granules in *Ralstonia eutropha* via infrared spectroscopy. Journal of microbiological methods, 2011, **87**: 49–55. <https://doi.org/10.1016/j.mimet.2011.07.009>.
17. Calvaio P.S., Chenal J.-M., Gauthier C., Demarquette N.R., Santos A.M.D., Cavaille J.Y. Influence of the rubbery phase on the crystallinity and thermomechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate)/elastomer blends. Polymer international, 2010, **59**: 851–858. <https://doi.org/10.1002/pi.2799>.
18. Vogel C., Morita S., Sato H., Noda I., Ozaki Y., Siesler H.W. Thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) in nitrogen and oxygen studied by thermogravimetric–fourier transform infrared spectroscopy. Applied spectroscopy, 2007, **61**(7): 755–764. <https://opg.optica.org/as/abstract.cfm?URI=as-61-7-755>.
19. Li S.D., Yu H.P., Peng Z., Zhu C.S., Li P.S. Study of thermal degradation of sol and gel of natural rubber. Journal of applied polymer science, 2000, **75**: 1339–1344. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(20000314\)75:11<1339::AID-APP3>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(20000314)75:11<1339::AID-APP3>3.0.CO;2-0).
20. Galiani P.D., Malmonge J.A., Soares B.G., Capparelli Mattoso L.H. Studies on thermal–oxidative degradation behaviours of raw natural rubber: PRI and thermogravimetry analysis. Plastics, rubber and composites, 2013, **42**(8): 334–339. <https://doi.org/10.1179/1743289811Y.0000000046>.
21. Wang X., Peng S., Dong, L. Effect of poly(vinyl acetate) (PVAc) on thermal behavior and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(propylene carbonate) (PHB/PPC) blends. Colloid and polymer science, 2005, **284**: 167–174. <https://doi.org/10.1007/s00396-005-1353-y>.

Received 09.11.2022

O.P. Grigoryeva,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48 Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine,
e-mail: grigoryevaolga@i.ua

O.M. Starostenko,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48 Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine,
e-mail: o_starostenko@ukr.net

K.G. Gusakova,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48 Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine,
e-mail: polymernano@ukr.net

O.M. Fainleib,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48 Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine,
e-mail: fainleib@i.ua

STRUCTURE AND PROPERTIES OF THERMOPLASTIC PSEUDO-INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS BASED ON NATURAL POLY-3-HYDROXYBUTIRATE AND NATURAL RUBBER

Thermoplastic film materials with a structure of pseudo-interpenetrating polymer networks (pseudo-IPNs) were created on the basis of natural semi-crystalline poly-3-hydroxybutyrate (PHB) and natural rubber (NR), the content of the NR was varied from 2 to 40 wt.%. Using the methods of Fourier Transform Infra-Red (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC), structure-properties relationships were studied for PHB/NR thermoplastic pseudo-IPNs at different ratios of the components. Significant non-additive increase in mechanical characteristics compared to the individual PHB was found for PHB/NR pseudo-IPNs samples with a low content (up to 15 wt.%) of NR. For the sample with a content of 5 wt.% NR, the greatest increase (~18.4%) in strength at break was fixed ($\sigma_b \approx 22.5$ MPa); for a sample with a content of 10 wt.% NR, the largest increase (~215%) in elongation at break ($\epsilon_b \approx 48.8\%$) was observed. By FTIR spectroscopy, it was found that certain changes in the crystal structure of the PHB matrix occurred in the samples of pseudo-IPNs at increasing the NR content; however, no changes in the chemical structure of the components were detected. The SEM method revealed spherical domains of the dispersed elastomeric NR phase distributed in the PHB matrix in the samples of PHB/NR pseudo-IPNs. These observations evidence the microphase separation of the system components due to their thermodynamic incompatibility. It is worth to note that the sizes of the domains of the dispersed elastomeric phase naturally increased from ~10–20 μm for pseudo-IPNs PHB/NR = 85/15 wt.%, up to ~100 μm for PHB/NR = 60/40 wt.%. Using TGA method, it is established that PHB/NR pseudo-IPNs samples are characterized by high resistance to thermo-oxidative destruction, which non-additively increases with increasing the NR content. Destruction of PHB/NR pseudo-IPNs samples occur in two main stages: at I stage ($T_d \sim 240\text{--}285$ °C) the main weight loss of the samples is occurred due to the destruction of macromolecules of the PHB matrix; at II stage ($T_d \sim 320\text{--}380$ °C) the oxidative destruction of NR component takes place. Calculations have shown that with increasing the NR content, the maximum rate of thermo-oxidative destruction of pseudo-IPNs samples decreases compared to the individual PHB by 5–52 % with increasing the NR content from 2 to 40 wt.%. Therefore, it means that their resistance to thermo-oxidative destruction increases. The results obtained by DSC method have shown that the introduction of NR and changes of the components ratio significantly and non-additively affect all the thermophysical characteristics of the samples studied. This indicates a significant restructuring of the microphase (amorphous and crystalline) structure of pseudo-IPNs synthesized due to the interpenetration of the components into the microphases of each other and the formation of mixed PHB/NR microphases with different ratios of the components.

Key words: poly-3-hydroxybutyrate, natural rubber, thermoplastic pseudo-interpenetrating polymer networks, microphase separation, degree of crystallinity.