

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ (Обзор)

© 2020 г. А. А. Попов^{1, 2}, А. К. Зыкова^{1, 2*}, Е. Е. Масталыгина^{1, 2}

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

²Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

*E-mail: zykovaak@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.10.2019;

после доработки 23.10.2019;

принята в печать 20.11.2019

В данном обзоре исследовались смесевые композиции на основе полиолефинов — полиэтилена, полипропилена и их смесей, сополимеров пропилена с этиленом, этилена с винилацетатом, а также этилена с октенем и различных соединений природного происхождения. В этих работах проведен анализ влияния различных факторов на придание полиолефинам биоразлагаемых свойств.

Ключевые слова: биоккомпозиты, полиолефины, полимерные материалы.

DOI: 10.31857/S0207401X20060096

ВВЕДЕНИЕ

К актуальным проблемам химии высокомолекулярных соединений относится задача создания биоразлагаемых полимерных композиций на основе синтетических полимеров, включая полиолефины. Последние благодаря своим уникальным эксплуатационным свойствам составляют половину от всех производимых полимеров. Производство полиолефинов в мире с каждым годом растет. Они весьма устойчивы к внешним воздействиям, поэтому изделия из них после эксплуатации сохраняются без изменения длительное время и, накапливаясь, представляют опасность для окружающей среды.

Одно из направлений придания биоразлагаемых свойств — наполнение полиолефинов соединениями природного происхождения. В литературе приводятся многочисленные примеры такой модификации.

Во многих публикациях рассмотрены физико-химические свойства разработанных композиционных материалов на основе промышленных полиолефинов (например, полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) [1], линейный полиэтилен низкой плотности [2], полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) [3], полипропилен (ПП) [4], полистирол [5], поливинилхлорид), природных наполнителей (например, микрокристаллическая и нанокристаллическая целлюлоза [6–8], натуральные волокна из возобновляемых ресурсов, натуральный каучук [9], сельскохозяйственные отходы, отходы деревообрабатывающей промышленности [10], от-

ходы текстильных производств) и полученных из них биополимеров, таких как полилактид [11] и полигидроксикапроаты [12].

Во многих работах детально исследуются структура и различные свойства получаемых композиций, включая физико-механические, теплофизические и др. Существенно меньше внимания в них уделено процессу биодegradации. Что касается детального анализа воздействия различных факторов, способных влиять на биодеструкцию композиций синтетических полимеров с природными наполнителями, то в литературе такой анализ практически отсутствует. Частично этот пробел восполняется в работах [13–21]. В них исследовались смесевые композиции на основе полиолефинов — полиэтилена, полипропилена и их смесей, сополимеров пропилена с этиленом, этилена с винилацетатом, а также этилена с октенем и различных соединений природного происхождения.

В этих работах проведен анализ влияния различных факторов на придание полиолефинам биоразлагаемых свойств. К числу последних относятся: 1) химическое строение и конформация мономерных звеньев и разветвленности макроцепи; 2) химический состав сополимеров этилена с пропиленом, этилена с винилацетатом, этилена с октенем; 3) регулярность распределения этиленовых звеньев в сополимерах с пропиленом (блок и статистическое); 4) надмолекулярная структура, включая степень кристалличности, ориентационный эффект; 5) фазовая структура полимерных смесей полиолефинов; 6) химический состав природных наполнителей,

гранулометрический состав, форма частиц, доля в композиции; 7) степень дисперсности наполнителя в полимерной композиции; 8) химическая природа компатибилизаторов и их доля в композиции; 9) условия приготовления композиций.

В данной работе будет рассмотрено влияние первых пяти факторов.

РОЛЬ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

Полиолефины, не имеющие гетероатомов в основной цепи и не подвергающиеся гидролитическому воздействию, считаются наиболее сложными объектами для биоутилизации. Кристаллическая фаза полиолефинов, являющаяся препятствием для проникания газовых и жидких компонентов, препятствует протеканию деструктивных процессов. Различие химической структуры мономерного звена полиэтилена и изотактического полипропилена — причина неодинаковой конформации макроцепи — плоский зигзаг и спираль 3_1 соответственно. Именно такие конформации образуют кристаллическую фазу этих полимеров, причем плотность кристаллической фазы полиэтилена выше аналогичного параметра у ПП.

В аморфной фазе полиолефинов наблюдаются отклонения от оптимальной конформации макроцепи. Как и для кристаллической фазы, плотность аморфной фазы полиэтилена выше, чем у ПП: 0.87 и 0.82 г/см³ соответственно. Однако гибкость макромолекулы полиэтилена выше, чем у ПП. На это указывает время корреляции радикала-зонда — стабильного нитроксильного радикала, введенного из паров в образцы полиэтилена и ПП и зависящего от сегментарной подвижности макроцепей — $4 \cdot 10^{-10}$ и $12 \cdot 10^{-10}$ с соответственно.

Сравнение результатов биообрастания в модельных условиях образцов ПЭНП и ПП с содержанием наполнителя 30% и потери массы в натурных испытаниях при длительном выдерживании в почвенном грунте показало существенное их различие [22], что более подробно будет рассмотрено ниже.

БИОКОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ПРОПИЛЕНА С ЭТИЛЕНОМ

Влияние включения инородных мономерных звеньев в регулярную макромолекулу на структуру и свойства композиций рассмотрено на примере изотактического ПП, сополимера пропилена со статистическим распределением 3% этилена (стПП) и сополимера пропилена с блочным распределением 9% этилена (блПП). В смесевых композициях каждого из трех указанных полимеров в качестве наполнителя использовались целлюлоза и дре-

весная мука, содержание которых составляло от 0% до 30% [23].

Степень кристалличности (χ) и температура плавления ($T_{пл}$) исходных полимеров составляют: ПП — 62%, 169°C; блПП — 63%, 166°C; стПП — 46%, 152°C с плечом при 134°C. Параметры кристаллитов ПП и блПП различаются незначительно, что указывает на несущественное влияние блочных этиленовых фрагментов на кристалличность.

В отличие от блочного, статистическое распределение в три раза меньшего количества этиленовых звеньев существенно повлияло на кристаллический порядок, снизив температуру плавления на 17°C, а степень кристалличности — на 16%. Причем около одной трети кристаллической фазы плавится в еще более низком температурном диапазоне: $(130 \pm 10)^\circ\text{C}$.

Мелкодисперсные наполнители, целлюлоза и древесная мука, с одной стороны, являются центрами кристаллизации, а с другой — источниками дефектов в полимерной матрице, снижающими прочность и относительную деформацию при разрыве, но повышающими модуль упругости [24]. Параметры кристаллической фазы также претерпевают изменения. Причем эти изменения зависят как от количества наполнителя, так и от его дисперсности и скорости охлаждения расплава. Чем выше дисперсность и медленнее охлаждение, тем совершеннее образующаяся кристаллическая фаза. Следует отметить, что обнаруженные различия не меняют общей картины — близости кристаллических параметров наполненных композитов на основе ПП и блПП $((62 \pm 4)\%, (166 \pm 3)^\circ\text{C})$ и меньшего количества и большей дефектности кристаллитов композитов на основе стПП $((48 \pm 3)\%, (144 \pm 10)^\circ\text{C})$. Однако, несмотря на сходство кристаллической структуры у систем на основе ПП и блПП, анализ процесса биodeградации композитов с содержанием наполнителя 30%, проведенного в модельных условиях и натурных испытаниях, показал близость зависимостей, полученных для композитов на основе блПП и стПП. Так, проведенная в модельных условиях бальная оценка обрастания образцов блПП с 30%-ным содержанием целлюлозы (Ц) и 30%-ным содержанием древесной муки (ДМ) на агаризованной среде штаммами трех культур микромицетов — *Aspergillus niger*, *Penicillium Chrysogenum* и *Trichoderma viride* — показала практически такой же результат, как и для систем с стПП. Визуальная и микроскопическая оценка обрастания образцов через 149 дней экспонирования достигает трех баллов развития мицеллия и спороношения. Обрастание же образцов ПП с наполнителем проявляется лишь в виде отдельных пятен мицеллия без спороношения (не более двух баллов).

Сходный результат наблюдался и при заражении образцов штаммом *Aspergillus niger* сухим спо-

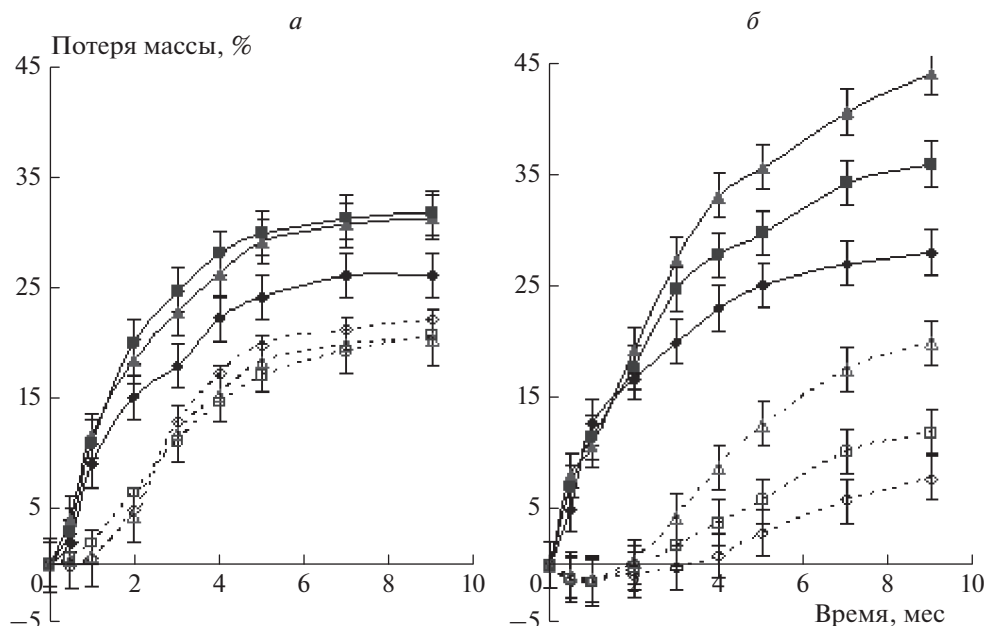


Рис. 1. Потеря массы образцов композиций в результате воздействия почвы в течение 9 мес. со следующими наполнителями: *а* — целлюлоза, *б* — древесная мука; время высушивания образцов — 1 ч (светлые символы) и 1 сут (темные символы); *а*) ромбы — ПП/Ц, треугольники — стПП/Ц, квадраты — блПП/Ц; *б*) ромбы — ПП/ДМ, треугольники — стПП/ДМ, квадраты — блПП/ДМ.

собою. На седьмой день экспонирования на поверхности образцов с ПП и древесной мукой изменений не наблюдалось, в то время как на образцах блПП–ДМ и стПП–ДМ происходило развитие мицелия с преобладанием его роста и спороношения последней композиции.

Натурные испытания по воздействию микроорганизмов почвы на композиции полимеров с содержанием наполнителя 30% показали одинаковую динамику потери массы образцов блПП–Ц и стПП–Ц, достигшую 30% в течение 9 мес. экспонирования. Потеря массы образцов ПП–Ц происходила с заметно меньшей скоростью, достигнув 25% за тот же период наблюдения (рис. 1). Еще более значительный процент потери массы наблюдался для композиций полимер–ДМ, достигая за 9 мес. экспонирования 42%, 36% и 27% для стПП, блПП и ПП соответственно. В отличие от композиции ПП–ДМ активная динамика убыли ДМ за 9 мес. наблюдается методом ИК-фурьеспектроскопии по полосам поглощения при 1730 и 3360 см^{-1} у композиций стПП и блПП с преобладанием убыли ДМ у первой. Несмотря на близость параметров кристаллической фазы композиций ПП и блПП с наполнителем, интенсивность биоразложения последней сходна с аналогичным параметром для процесса, наблюдаемого у композиции стПП–наполнитель. Видимо, причина такого сходства заключается в дефектности аморфной фазы в блПП. Блочные фрагменты пропилена, вытес-

ненные в аморфную фазу при формировании кристаллической фазы, приводят к уменьшению плотности аморфной фазы. Это подтверждается значениями времени корреляции (τ_c) радикала-зонда ТЕМПО, введенного из паров в исходные полимеры ПП, блПП и стПП: $\tau_c = 28 \cdot 10^{-10}$, $12 \cdot 10^{-10}$, $6 \cdot 10^{-10}$ с соответственно ($T = 20^\circ\text{C}$). Уменьшение величины τ_c связано со снижением плотности аморфной фазы.

О большей доступности композиции блПП/30% наполнителя для жидких сред по сравнению с аналогичными композициями на основе ПП говорят результаты равновесного водопоглощения. Эти значения составляют 5%, 13% и 10% соответственно для композиций на основе ПП, блПП и стПП с 30%-ным содержанием целлюлозы. Для образцов с 30%-ным содержанием ДМ для того же ряда получены следующие значения: 15%, 27% и 26%. Водопоглощение композиций на основе ПП заметно меньше, чем аналогичная величина композиций на основе сополимеров, имеющих весьма близкие значения этого параметра. Но все же интенсивность биоконверсии смесей на основе стПП по ряду показателей более выражена по сравнению с композициями на основе блПП. Видимо, это изменение связано с большей долей аморфной фазы у смесей с стПП, составляющей приблизительно 52%, тогда как у композиций с блПП эта доля близка к 38%. Кроме того, в композициях стПП кристаллическая фаза менее ор-

ганизована по сравнению с аналогичными композициями с блПП и ПП.

Таким образом, на примере полипропиленов показано, что и доля инородных включений в основной цепи, и порядок их распределения в макромолекуле влияют на структуру и свойства как исходных полимеров, так и композиций на их основе. Даже относительно небольшое содержание распределенных статистически этиленовых звеньев (3%) вносит существенные изменения в организацию кристаллической фазы. В то же время трехкратное увеличение содержания этиленовых звеньев (9%) с блочным распределением практически не влияет на структуру кристаллитов. Однако многие свойства композиций на основе блПП и стПП, включая способность к биоразложению, мало различаются, что, видимо, связано со сходством параметров аморфной фазы.

БИОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

К одному из эффективных способов более равномерного распределения гидрофильного наполнителя в объеме гидрофобного полимера относится включение гидрофильных мономеров в основную цепь. С этой целью исследовались сополимеры этилена и винилацетата (СЭВА) с содержанием последнего 6, 12, 16, 22 и 28 мас.%. Все сополимеры имеют в своем составе как одиночное, так и блочное включение винилацетатных звеньев, с преобладанием блочных в СЭВА-22 и СЭВА-28 [25].

Были испытаны два образца, СЭВА-28' и СЭВА-28'', с большей и меньшей молекулярной массой (показатель текучести расплава равен 13.6 и 34.2 г/10 мин соответственно). Экструзионным методом готовились смеси СЭВА с 10%-ным содержанием термопластичного крахмала (ТПК). В термопластичном крахмале соотношение крахмал/глицерин составляло 2 : 1. Устанавливалось влияние содержания звеньев ВА на структуру и свойства исходных сополимеров СЭВА. По мере роста в них содержания звеньев ВА наблюдалось значительное уменьшение степени кристалличности и температуры плавления по сравнению с ПЭНП, у которого $\chi = 26\%$, $T_{пл} = 108^\circ\text{C}$: СЭВА-6 – 21% и 96°C , СЭВА-12 – 15% и 89°C , СЭВА-16 – 12% и 86°C , СЭВА-22 – 7% и 76°C , СЭВА-28' – 6% и 78°C и СЭВА-28'' – 3% и 71°C . У двух последних образцов обнаружены низкотемпературные плечи – при 44 и 47°C , соответственно, которые, видимо, связаны с плавлением пачечных структур. Их доля заметно меньше более организованной ламellarной части кристаллитов. Добавка 10% ТПК практически не влияет на кристаллическую структуру СЭВА. Некоторые изменения обнаружены лишь у СЭВА-28' и СЭВА-28'': увеличивается

степень кристалличности до 9% и 6%, соответственно, и растет доля и регулярность образования пачечных кристаллитов.

Отметим, что указанные значения степени кристалличности для образцов СЭВА, видимо, следует рассматривать как нижнюю границу реально существующих кристаллических образований, так как в расчете величины χ использовалось значение энтальпии плавления идеального кристалла полиэтилена, равное 273 Дж/г. Особенно это относится к сополимерам с большим содержанием звеньев ВА.

Дисперсность крахмальной фазы увеличивается с ростом доли звеньев ВА в сополимере: у СЭВА-6 и СЭВА-12 наблюдается крупнозернистое распределение ТПК (50–100 мкм), у СЭВА-28' – размер фазы включения менее 45 мкм, а у низкомолекулярного СЭВА-28'' он менее 10 мкм. Наблюдаемый рост гомогенности композиции связан с повышением полярности полимерной матрицы при увеличении содержания звеньев ВА, а значит, и большим сходством с полярным наполнителем. Сравнение дисперсности ТПК в образцах СЭВА-28' и СЭВА-28'', имеющих одинаковое содержание винилацетатных звеньев, указывает на значительную роль молекулярной массы полимера, уменьшение которой способствует лучшему распределению наполнителя. Видимо, некоторый вклад может вносить уменьшение степени кристалличности для всего ряда рассматриваемых композиций.

Все композиции были подвергнуты модельным испытаниям по влиянию ряда факторов окружающей среды. Равновесное значение водопоглощения достигалось на 10-е сутки выдержки образцов в дистиллированной воде (рис. 2а). В отличие от ограниченно набухающих сополимеров без наполнителя (до 1%), композиции СЭВА–ТПК обладают заметным водопоглощением. Причем они четко разделились на две группы. В первой группе, с 10%-ным водопоглощением, оказались образцы с небольшим содержанием ВА: 6, 12 и 16%. Во второй группе, с 20%-ным водопоглощением, – композиции с более высокой долей полярного мономера: 22 и 28%. Вместо равномерного пропорционального повышения водопоглощения с увеличением содержания в сополимере звеньев ВА был обнаружен скачкообразный рост этой величины: с 10% до 20%. Видимо, 22% полярных звеньев ВА со значительной долей блочного строения совместно с 10% полярного наполнителя образуют совместную продолженную фазу, способную абсорбировать воду в большей степени.

В модельных опытах изучалось действие ряда органических кислот – продуктов жизнедеятельности микроорганизмов, включая аспарагиновую, лимонную и щавелевую кислоты. Был обнаружен процесс гидролиза, сопровождающийся отщеп-

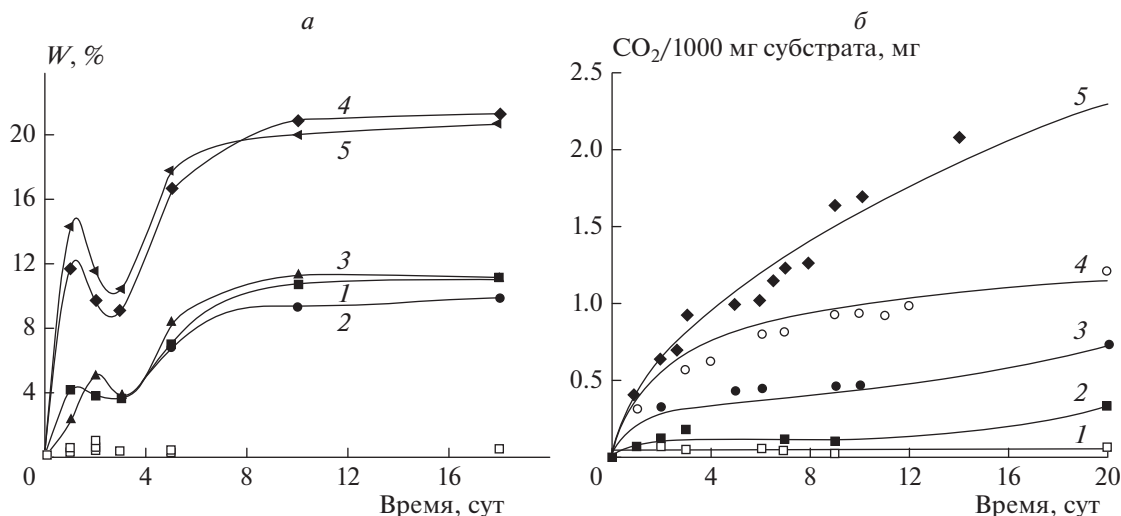


Рис. 2. а – Кинетические кривые водопоглощения композиций СЭВА-6–ТПК (кривая 1), СЭВА-12–ТПК (кривая 2), СЭВА-16–ТПК (кривая 3), СЭВА-22–ТПК (кривая 4), СЭВА-28–ТПК (кривая 5), индивидуального СЭВА (кривая 6); б – кинетические кривые выделения CO_2 в процессе жизнедеятельности микромицетов при развитии на полимерном субстрате разного состава: 1 – микромицеты, 2 – СЭВА-28, 3 – СЭВА-28–ТПК, 4 – СЭВА-6–ТПК, 5 – ТПК.

лением ацетатной группы бокового ответвления без разрыва основной цепи СЭВА.

Наиболее активными микроорганизмами-деструкторами являются мицелиальные грибы. В опытах было использовано 12 тест-культур из коллекции кафедры микологии и альгологии МГУ. Наиболее активными по отношению к образцам СЭВА–ТПК оказались пять из них: *Aspergillus niger*, *Paecilomyces variotti*, *Penicillium funiculosum*, *Chaetomium globosum*, *Trichoderma viride*. Под микроскопом фиксировали прорастание конидий при инокуляции образцов СЭВА–ТПК водной суспензией тест-культур. На примере *Trichoderma viride* не наблюдалось проросших конидий и развития колоний на всех образцах СЭВА, не содержащих ТПК. В то же время на пленках с содержанием ТПК 10% фиксировалось поверхностное развитие мицеллия без спороношения для композиций СЭВА-6, СЭВА-12, СЭВА-16. Обильное разрастание мицеллия по поверхности образцов со спороношением наблюдалось для композиций СЭВА-22, СЭВА-28', СЭВА-28". Особенно это проявлялось на образцах СЭВА-28"–ТПК. Следовательно, увеличение содержания полярных звеньев ВА и уменьшение молекулярной массы СЭВА ускоряет биобрастание образцов, что должно способствовать биодеструкции композиций.

В то же время анализ поверхности образцов после 10-недельного роста на них *Trichoderma viride* в воздушной среде показал, что наибольшие изменения наблюдаются у композиций СЭВА-6–ТПК. На поверхности четко фиксируются пустоты на месте крупнозернистых включений крахмала размером 50–100 мкм. Кроме того, наиболее активная ассимиляция образцов СЭВА-6–ТПК штаммами

Aspergillus niger и *Trichoderma viride* наблюдалась также и в водной среде по количеству выделяемой двуокиси углерода, которое определяли методом Штурма (рис. 2б). На 20-е сутки образовавшееся количество двуокиси углерода в результате ассимиляции образца СЭВА-6–ТПК штаммом *Trichoderma viride* составило 1.2 мг/100 мг субстрата, тогда как для СЭВА-28"–ТПК с мелкозернистыми включениями крахмала (менее 10 мкм) было зафиксировано значение в 0.7 мг/100 мг субстрата. Эти данные показали, что на начальном этапе развития колоний как в водной, так и в воздушной среде повышенная интенсивность развития микроорганизмов наблюдается у образцов с крупнозернистыми включениями крахмала. Дисперсность, в свою очередь, зависит от количества и характера распределения полярных звеньев ВА в сополимере с этиленом.

Естественно, данных, полученных в модельных опытах для начального этапа биопроцесса, еще недостаточно для окончательных выводов. Тем более, как это было описано выше, наиболее обильное разрастание мицелия штамма *Trichoderma viride* наблюдалось на поверхности образцов с мелкозернистым распределением ТПК. Очевидно, для полноты картины необходимы, помимо модельных опытов, испытания в реальных условиях в течение более продолжительного периода.

На примере сополимеров пропилена с этиленом и этилена с винилацетатом было показано, что наряду с нарушением надмолекулярной структуры включение инородных звеньев в основную цепь сопровождается изменением свойств, включая способность к ускоренному биоразложению. С этим согласуются данные, полученные для композиции сополимера этилена с 1-октенем (СЭО) с ко-

строй масличного льна (КЛ) [26]. Значительная доля 1-октена в сополимере (35 мольн.%) является причиной значительной дефектности кристаллической фазы ($T_{пл} = 57^\circ\text{C}$), находящейся в СЭО в небольшом количестве (6–7%).

Сравнение свойств, отражающих склонность к биоразложению композиций ПЭНП–КЛ и СЭО–КЛ одинакового состава (70 : 30 мас.%), показало их существенное различие. Для образцов ПЭНП–КЛ равновесное водопоглощение составило 13%, а потеря массы после выдержки в почве в течение 12 мес. оказалась равной 11% [13]. Тогда как для композиций СЭО–КЛ водопоглощение равно 26%, а снижение массы за 10 мес. составило 20%.

Таким образом, для нескольких различных типов сополимеров была показана возможность регулирования и управления различными свойствами полиолефиновых композиций, включая способность к биоразложению, путем изменения химической структуры и надмолекулярной организации полимерной матрицы. Не меньшая возможность открывается при создании биокомпози́тов на основе смесей синтетических полимеров, что было показано на примере ПЭНП и изотактического ПП.

БИОКОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИПРОПИЛЕНА

Надмолекулярная организация двойных смесей ПЭНП–ПП зависит от их соотношения. Согласно диаграмме фазового состояния, частичная совместимость наблюдается при содержании ПП до 10 и свыше 80 мас.%. Метастабильное состояние системы обнаружено в двух диапазонах: при содержании ПП от 10 до 30–40 мас.% и от 60–70 до 80 мас.%. Каждый полимер образует свою независимую продолженную фазу при содержании ПП в диапазоне свыше 30 и до 60–70 мас.%.

Неустойчивое метастабильное состояние системы, в которой содержание ПП составляет менее 40%, связано с аномальной кристаллизацией последнего. Каждый полимер смеси ПЭНП–ПП кристаллизуется при присущей ему температуре. На термограммах кристаллизации присутствует два экзотермических пика – при 118°C (ПП) и при 92°C (ПЭНП) [27]. Но такая картина наблюдается только для составов, в которых содержание ПП составляет 40% и выше. Если содержание ПП в смеси составляет менее 40%, то на термограммах, полученных при различных скоростях охлаждения, присутствует лишь пик при 92°C и отсутствует пик при 118°C . Это означает, что оба полимера кристаллизуются в одной и той же температурной области, т.е. кристаллизация ПП все же происходит, но при температуре кристаллизации ПЭНП, т.е. при 92°C . Доказательством образования кристаллической фазы ПП служат тер-

мограммы плавления смесей ПЭНП–ПП всех составов. Во всех случаях наблюдается два эндотермических пика плавления ПЭНП и ПП в температурных областях, характерных для каждого из них в отдельности.

На рис. 3а показана зависимость степени кристалличности ПП и ПЭНП от содержания ПП в двойных и тройных смесях. Степень кристалличности исходного ПП (59%) снижается на 4–9% при добавлении малого количества ПЭНП за счет уменьшения содержания низкоплавких кристаллитов. С помощью рентгенструктурного анализа было показано, что в присутствии расплава полиэтилена у ПП образуются более совершенные кристаллиты [28]. Минимальное значение χ обоих полимеров наблюдается в области их равного содержания, где каждый полимер образует свою самостоятельную продолженную фазу (“сетка в сетке”). Причем, $\chi_{пп}$ снижается весьма значительно, достигая величины, составляющей 44%, при содержании каждого компонента 50%. Значения $\chi_{пэмп}$ уменьшаются незначительно (относительная ошибка составляет $\approx 4\%$). В образцах с содержанием ПП менее 40% зафиксировано максимальное значение $\chi_{пп}$ вследствие увеличения доли низкоплавких кристаллитов.

Несмотря на существенные изменения степени кристалличности ПП в двойных композициях (рис. 3а, кривая 4), его температура плавления уменьшается незначительно – от 164°C у исходного ПП до 162°C при его 5%-ном содержании. Аналогичное снижение температуры плавления ПЭНП с 107.5 до 106°C наблюдается по мере убыли его содержания в смеси с ПП.

Введение наполнителя существенно влияет на величины χ и $T_{пл}$ ПЭНП и особенно ПП. Так, добавка 30% целлюлозы повышает на 2–3 $^\circ\text{C}$ величину температуры плавления ПП, полученную для ненаполненных композиций. В ПЭНП наблюдается небольшое увеличение температуры плавления (на 0.5–1 $^\circ\text{C}$) у тройных композиций с малым содержанием ПП. Степень кристалличности заметно возрастает практически во всем диапазоне соотношения ПЭНП и ПП, за исключением области, где доли каждого из них малы. Причем рост величины χ происходит при добавлении любых мелкодисперсных наполнителей. Для тройных композиций отсутствует минимум степени кристалличности, наблюдавшийся для ненаполненных образцов ПЭНП–ПП при их равном содержании. При этом доля низкотемпературных кристаллитов и величина полуширины пика плавления уменьшаются относительно ненаполненных композиций ПЭНП–ПП, что подтверждает увеличение доли кристаллической фазы именно благодаря образованию совершенных кристаллитов в расплаве смеси полимеров, содержащих твердые частицы наполнителя. На развитой поверх-

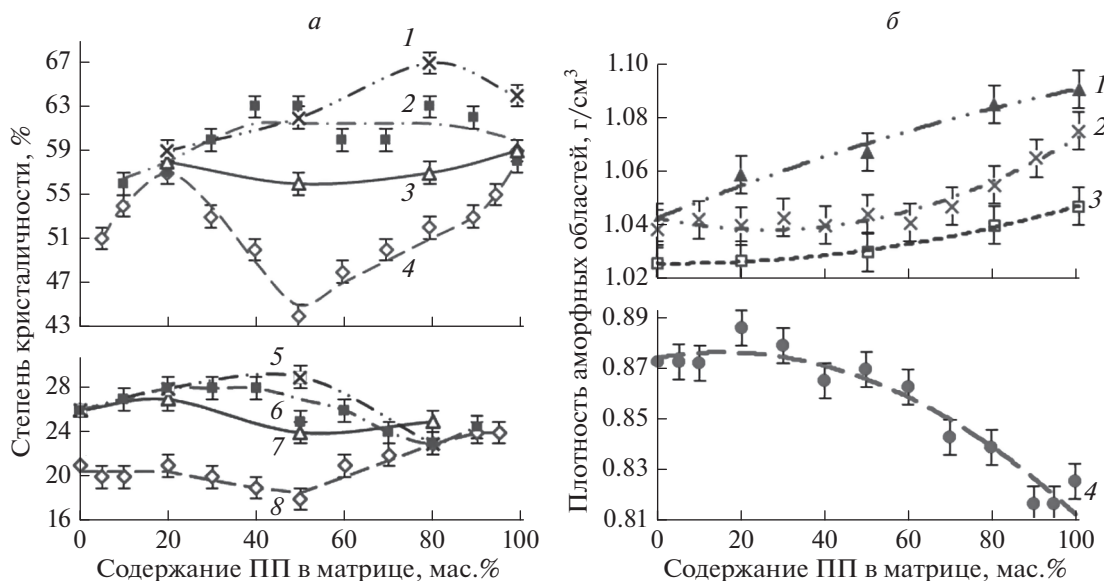


Рис. 3. *а* – Зависимость степени кристалличности ПП (кривые 1–4) и ПЭНП (кривые 5–8) от содержания ПП в полимерной матрице композиций ПП/ПЭНП (кривые 4 и 8), ПП/ПЭНП/целлюлоза (кривые 2 и 6), ПП/ПЭНП/лен (кривые 3 и 7), ПП/ПЭНП/пшеница (кривые 1 и 5); *б* – зависимость плотности аморфной фазы композиций ПП/ПЭНП/пшеница (кривая 1), ПП/ПЭНП/целлюлоза (кривая 2), ПП/ПЭНП/лен (кривая 3), ПП/ПЭНП (кривая 4) от содержания ПП в полимерной матрице.

ности мелкодисперсных наполнителей имеются многочисленные центры кристаллизации, которые, по-видимому, являются источником формирования кристаллитов полимеров. Причем наполнитель оказывает большее влияние на кристаллическую фазу того полимера, который формирует непрерывную фазу. Таким образом, присутствие твердофазного наполнителя сводит к нулю влияние расплавленного ПЭНП на процесс кристаллизации ПП, за исключением области с малым содержанием ПП.

Кристаллическая и аморфная фазы полимера представляют собой единую взаимосвязанную систему. Однако все химические процессы, включая деструктивные, начинаются и протекают именно в менее организованной аморфной фазе. Поэтому в работе [27] анализировались структура и свойства аморфной фазы двойных и тройных композиций. Как уже отмечалось ранее, сегментарная подвижность макроцепей ПЭНП в аморфной фазе выше, чем у ПП. Наблюдается отрицательное отклонение от аддитивности в сторону меньших значений времени корреляции τ_c радикала-зонда (большей подвижности) у двойных (ПЭНП–ПП) и тройных (ПЭНП–ПП–целлюлоза) композиций. Следовательно, наполнитель, заметно влияя на формирование кристаллической фазы, не влияет на подвижность макроцепей в аморфной фазе на сегментарном уровне.

Плотность аморфных областей композиционных материалов на основе ПП–ПЭ матрицы монотонно уменьшается по мере увеличения ПП в

композите, что связано с особенностями молекулярного строения полимеров. При введении в полимерную матрицу природных компонентов наполнитель сосредотачивается преимущественно в аморфной части матрицы, при этом плотность материалов увеличивается (рис. 3б). Большая концентрация наполнителя в аморфной фазе композиционных материалов с ПП-матрицей может обуславливать большую доступность наполнителя для воздействия на них микроорганизмов окружающей среды.

Ненаполненные композиции ПЭНП–ПП характеризуются малой способностью к водопоглощению (~1% по массе образца). При введении наполнителя в полимер происходит увеличение показателя водопоглощения.

Для исследования биodeградации композиций ПЭНП–ПП–наполнитель использовались следующие подходы: микробиологические испытания с использованием чистых культур плесневых грибов; почвенный тест на восстановленном грунте в лабораторных условиях; почвенный тест на аналогичном грунте, но в природных условиях (натурные испытания). При этом показатель биоразлагаемости материалов контролировался по интенсивности прироста биомассы микроорганизмов, а также по изменению массы, внешнего вида и химического состава образцов [29]. В модельных опытах было показано, что максимальное обращение микромицетами композиций с 30%-ным содержанием целлюлозы в качестве наполнителя наблюдается при метастабильном состоянии полимерной матрицы. Наибольшая интенсивность развития мик-

роорганизмов на образцах такого же состава визуально наблюдалось и при экспонировании в почвенном грунте.

Именно на поверхности образцов с метастабильным состоянием полимерной матрицы методом ИК-спектроскопии обнаруживается самая высокая скорость накопления амидных связей хитина, из которого состоит клеточная стенка грибного мицелия, а также появление полос поглощения в области $1700\text{--}1770\text{ см}^{-1}$. На начальном этапе кондиционирования увеличивается интенсивность полосы при 1742 см^{-1} , соответствующей колебаниям C=O -групп в кетонах. Далее по-видимому, происходит более глубокое окисление с образованием концевых карбоксильных групп, сопровождаемое увеличением интенсивности полосы при 1712 см^{-1} .

После почвенных испытаний на зависимости потери массы композитов (Δm) от состава полимерной матрицы обнаружена тенденция к увеличению Δm с ростом содержания ПП в образцах. Однако наблюдаются отрицательные отклонения от аддитивности у композиций с содержанием ПП в матрице 10–30 и 70–80%. Именно в этих двух диапазонах зафиксирована наиболее высокая интенсивность биоассимиляции мицелиальными грибами, сопровождаемая наибольшей добавкой к массе образца за счет прироста биомассы.

Следовательно, величина потери массы не может быть критерием биоразлагаемости материалов. Кроме того, определенный вклад в эту величину может вносить вымывание растворимой части наполнителя. Так, для композиций с кострой масличного льна и половой пшеницы растворимая в воде фракция составляет $(16 \pm 1)\%$ и $(10 \pm 0.5)\%$ от массы наполнителя соответственно.

Аномальные свойства смесей полиэтилена и полипропилена при содержании последнего 10–30% и 80% были обнаружены ранее при окислении озоном [30, 31]. Наблюдалась повышенная скорость озонного окисления указанных образцов. Ускорение реакции обнаружено у смесей ПП с ПЭВП. Аномально высокая степень окисления зафиксирована у таких образцов как в изотропном, так и в ориентированном состояниях. Характерная картина сохраняется и при озонировании ориентированных образцов, находящихся в условиях статической растягивающей деформации ($\epsilon = \text{const}$). Скорость озонного окисления недеформированных образцов ПЭВП–ПП (70/30) приблизительно в 4 раза превышала аналогичную величину, полученную в тех же условиях для образцов ПЭНП. В деформированном состоянии образцов ($\epsilon = 10\%$) такое превышение сохранялось (5.5 раз) [32].

Четырехкратное превышение концентрации карбонильных групп наблюдалось при озонировании ориентированных образцов ПЭНП–ПП (90/10) по сравнению с ориентированными образ-

цами ПЭНП. Картина сохраняется и при нагружении образцов в условиях ползучести ($\sigma = \text{const}$). При $\sigma = 60\text{ МПа}$ оптическая плотность карбонильных групп в ИК-спектре (D_{1710}), полученная для образцов ПЭНП–ПП (90/10), более чем в три раза превысила аналогичную величину для образцов ПЭНП–ПП с содержанием ПП, находящемся в диапазоне 40–60%.

Повышенная интенсивность протекания столь разных процессов — биodeградации и озонирования в одних и тех же диапазонах соотношения компонентов полимерной матрицы — полиэтилена и полипропилена (10–30% и 70–80% ПП) не случайна. В указанных областях компонент меньшего содержания максимально диспергирован. Площадь раздела несовместимых полимеров максимальна. Максимальна и поверхностная энергия. Следовательно, повышенной энергией должны обладать образцы такого состава. Видимо, это приводит к ускорению разных по своей природе деструктивных процессов.

Составы смесей ПЭНП–ПП с малым содержанием одного из компонентов (до 10%) и с близкими содержаниями обоих полимеров (40–60%) не обладают столь высокой поверхностью раздела, а следовательно и повышенной энергией. Как следствие, деструктивные процессы протекают менее интенсивно. Экспериментально наблюдаемая картина носит общий характер, что подтверждается опытами с озонированием. Характер зависимости не меняется при смене ПЭНП на ПЭВП, изменении надмолекулярной структуры (изотропные и ориентированные образцы), в условиях действия внешней растягивающей нагрузки ($\epsilon = \text{const}$ и $\sigma = \text{const}$) и без нее.

Как известно, избыточная поверхностная энергия присуща всем веществам независимо от их природы. Однако у высокомолекулярных соединений есть свои особенности. Методом ИК-спектроскопии показано [33], что на поверхности полимеров определенная доля макроцепей находится в перенапряженном состоянии. Они обладают повышенной реакционной способностью, экспоненциально возрастающей при увеличении растягивающей нагрузки в реакциях, сопровождающихся переходом атома углерода из sp^3 - в sp^2 -состояние [34]. Так, ускоренная деструкция перенапряженных макроцепей наблюдалась на поверхности изотропных образцов ПП в процессе озонирования [30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Влияние различных факторов на способность полимеров к деструкции, включая биодеструкцию, определяется воздействием этих факторов на химические процессы, приводящие к разрыву макромолекул. Химическое строение мономер-

ного звена относится к определяющим факторам. Отсутствие способных гидролизаться функциональных групп в основной цепи есть причина повышенной устойчивости гомоцепных полимеров.

Конформация макроцепи играет определенную роль, что проявляется на примере ПЭ и ПП (плоский зигзаг и спираль 3_1 , соответственно). Большая сегментарная подвижность макромолекул ПЭ в аморфной фазе по сравнению с ПП приводит к более высокой проницаемости низкомолекулярных веществ.

Разветвленность основной макроцепи, так же как и включение инородных мономерных звеньев, уменьшает степень кристалличности, что способствует деструкции. Следует отметить существенное значение, которое имеет характер распределения инородных звеньев. Даже небольшое содержание этиленовых звеньев (3%), статистически распределенных по цепи ПП, оказывает большое влияние на структуру и свойства композиций по сравнению с блочным включением. Однако блочный порядок 9% этиленовых звеньев в макроцепь ПП, незначительно повлиявший на параметр степени кристалличности, привел к большей ассимиляции микродеструктуров за счет повышения беспорядка в аморфной фазе образцов блПП по сравнению с ПП.

Следует отметить особую роль фазовой структуры полимерной матрицы ПЭ–ПП наполненных композитов. К общепринятому методу оценки степени биodeградации относится потеря массы. Как было показано, для полимерных смесей с природным наполнителем такой метод не может считаться достоверным критерием, полностью характеризующим способность композитов к биоразложению.

Более точной оценкой, видимо, следует считать степень ассимиляции микроорганизмами изучаемых объектов в модельных и натурных испытаниях. В большинстве случаев, степень ассимиляции определяется доступностью природных биоразлагаемых добавок. Количественной мерой доступности является величина равновесного водопоглощения, которая зависит от структурных особенностей полимерной системы – степени кристалличности, сегментарной подвижности макроцепей, плотности аморфной фазы и др.

Действительно, как было нами обнаружено, для наполненных систем, образованных одним полимером, включая все испытанные сополимеры, наблюдалась корреляция между степенью ассимиляции и водопоглощением. Исключение составила наполненная композиция на основе смесей ПЭ–ПП. Так, при увеличении содержания ПП в смеси практически аддитивно снижается водопоглощение – в 1.5–3 раза в зависимости от природы наполнителя (испытано шесть разных наполнителей). Однако для степени ассимиляции такая аддитивность отсут-

ствует. Аномально высокие значения указанного параметра обнаружены в диапазонах содержания ПП в полимерной матрице ПЭ–ПП 10–30 и 70–80 мас.%, т.е. в области метастабильного состояния системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. AlMaadeed M.A., Nógellová Z., Mičušík M. et al. // Mater. Des. 2014. V. 53. P. 29.
2. Moreno D.D.P., Saron C. // Compos. Struct. 2017. V. 176. P. 1152.
3. Araújo J.R., Waldman W.R., De Paoli M.A. // Polym. Degrad. Stab. 2008. V. 93. № 10. P. 1770.
4. Arbelaiz A., Ferná'ndez B., Cantero G. et al. // Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 2005. V. 36. № 12. P. 1637.
5. Poletto M., Dettenborn J., Zeni M. et al. // Waste Manag. 2011. V. 31. № 4. P. 779.
6. Trache D., Hussin M.H., Chuin C.T.H. et al. // Intern. J. Biol. Macromol. 2016. V. 93. P. 789.
7. Rogovina S.Z., Lomakin S.M., Aleksanyan K.V., Prut E.V. // Eur. Polym. J. 2013. V. 49. № 1. P. 194.
8. Кузина С.И., Шилова И.А., Иванов В.Ф. и др. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 9. С. 70.
9. Mastalygina E.E., Varyan I.A., Kolesnikova N.N. et al. // AIP Conf. Proc. VIII Intern. Conf. "Times of Polymers and Composites": From Aerospace to Nanotechnology. V. 1736. Melville, N.Y., USA: AIP Publishing, 2016. № 1. P. 1.
10. Dikobe D.G., Luyt A.S. // Thermochim. Acta. Elsevier B.V. 2017. V. 654. P. 40.
11. Lv S., Gu J., Tan H. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 2017. V. 134. № 16. P. 1.
12. Siracusa V., Ingrao C., Karpova S.G. et al. // Eur. Polym. J. 2017. V. 91. P. 149.
13. Pantyukhov P., Kolesnikova N., Popov A. // Polym. Compos. 2014. V. 37. № 5. P. 1461.
14. Zyкова A.K., Pantyukhov P.V., Kolesnikova N.N. et al. // J. Polym. Environ. 2018. V. 26. № 4. P. 1343.
15. Mastalygina E.E., Popov A.A., Pantyukhov P.V. // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. Global Conf. on Polymer and Composite Materials (PCM 2017). V. 213. Bristol, UK : IOP Publishing Ltd., 2017. № 1. P. 1.
16. Тертышная Ю.В., Ольхов А.А., Шибряева Л.С. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 5. С. 81.
17. Подзорова М.В., Тертышная Ю.В., Монахова Т.В. и др. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 9. С. 64.
18. Anpilova A.Yu., Mastalygina E.E., Khrameeva N.P. et al. // AIP Conf. Proc. Intern. Conf. "Advanced Materials with Hierarchical Structure for New Technologies and Reliable Structures". V. 2051. Melville, N.Y., USA: AIP Publishing, 2018. № 1. P. 1.
19. Shelenvkov P.G., Pantyukhov P.V., Popov A.A. // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. Global Conference on Polymer and Composite Materials (PCM 2018). V. 369. Bristol, UK : IOP Publishing Ltd., 2018. № 1. P. 1.
20. Podzorova M.V., Tertyshnaya Yu.V., Pantyukhov P.V. et al. // AIP Conf. Proc. Intern. Conf. "Advanced Materials with Hierarchical Structure for New Technolo-

- gies and Reliable Structures". V. 2051. Melville, NY, USA: AIP Publishing, 2018. № 1. P. 1.
21. Vorontsov N.V., Popov A.A., Margolin A.L. // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. Proc. Intern. Conf. "Modern Technologies and Materials of New Generations". V. 286. Bristol, UK : IOP Publishing Ltd., 2018. № 1. P. 1.
22. Mastalygina E.E., Kolesnikova N.N., Popov A.A. et al. // AIP Conf. Proc. Intern. Conf. "Advanced Materials with Hierarchical Structure for New Technologies and Reliable Structures". V. 1683. Melville, N.Y., USA: AIP Publishing, 2015. № 1. P. 1.
23. Kochnev A.M., Stoyanov O.V., Zaikov G.E. et al. Compositional analysis of polymers. An Engineering Approach. Boca Raton, FL.: CRS Press, 2006. P. 246.
24. Mastalygina E.E., Varyan I.A., Kolesnikova N.N. et al. // AIP Conf. Proc. Intern. Conf. on Advanced Materials with Hierarchical Structure for New Technologies and Reliable Structures. V. 1783. Melville, N.Y., USA: AIP Publishing, 2016. № 1. P. 1.
25. Syhugova O.V., Kolesnikova N.N., Likhachev A.N. et al. // Intern. Polym. Sci. Technol. 2018. V. 32. № 5. P. 64.
26. Zyкова A.K., Pantyukhov P.V., Popov A.A. // Polym. Eng. Sci. 2017. V. 57. № 7. P. 756.
27. Mastalygina E.E., Popov A.A., Kolesnikova N.N. et al. // Intern. J. Plast. Technol. 2015. V. 19. № 1. P. 68.
28. Mastalygina E.E., Shatalova O.V., Kolesnikova N.N. et al. // Inorg. Mater. Appl. Res. 2016. V. 7. № 1. P. 58.
29. Mastalygina E.E., Pantyukhov P.V., Popov A.A. // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. Global Conference on Polymer and Composite Materials (PCM 2018). V. 369. Bristol, UK : IOP Publishing Ltd., 2018. № 1. P. 1.
30. Леднева О.А., Попов А.А., Заиков Г.Е. // Высокомолекуляр. соединения. 1990. Т. 32. № 10. С. 785.
31. Livanova N.M., Popova E.S., Ledneva O.A. et al. // Intern. J. Polym. Mater. Polym. Biomater. 2000. V. 47. № 2–3. P. 279.
32. Popov A.A., Zaikov G.Ye., Pracella M. et al. // Polym. Sci. U.S.S.R. 1983. V. 24. № 11. P. 2754.
33. Tshmel A.E., Vettegren V.I., Zolotarev V.M. // J. Macromol. Sci. Part B. 1982. V. 21. № 2. P. 243.
34. Крисюк Б.Э., Попов А.А., Заиков Г.Е. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 329.