УДК 541.64:542.91

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ¹

© 2021 г. А. А. Попов^{*a,b,**}

^а Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук 119334 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия ^b Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова 117997 Москва, Стремянный пер., 36, Россия *e-mail: anatoly.popov@mail.ru Поступила в редакцию 13.04.2021 г. После доработки 28.07.2021 г. Принята к публикации 20.08,2021 г.

Обсуждены подходы придания биоразлагаемых свойств синтетическим полимерам, наиболее устойчивым к внешним воздействиям - полиолефинам. Рассматривается роль различных факторов в формировании биодеструктивных свойств, в первую очередь роль исрархии структуры полимера и его смесевых композиций с различными соединениями. Обсуждены особенности биодеструкции двойных и тройных композиций полиолефинов с биоразлагаемыми полимерами природного и биотехнологического происхождения. Объектами рассмотрения являются синтетические полимеры: полиэтилен низкой плотности, полипропилен, полипропилены с включением этиленовых звеньев. сополимеры этилена с винилацетом и этилена с 1-октеном, смеси полиэтилена низкой плотности с полипропиленом, в исходном состоянии и их композиции с биоразлагаемыми полимерами в основном растительного происхождения. Проведен анализ влияния состава и строения как отдельных компонентов, так и композиции на формирование биоразлагаемых свойств. Наряду с традиционными методами исследования для установления закономерностей биодеструкции использованы модельные опыты с тест-культурами плесневых грибов, а также почвенный тест в стационарных (лабораторные испытания) и природных условиях (натурные испытания на полигоне) с гостированным грунтом. Получены новые представления о влиянии ряда факторов на кинетику биодеструкции, включая роль структурных напряжений поверхностного происхождения в смесевых композитах, масштабного фактора природных наполнителей и т.д. Показана неуниверсальность наиболее распространенного способа оценки степени биодеградации, заключающегося в измерении потери массы образцов в процессе испытаний.

DOI: 10.31857/S2308112021060092

введение

Среди многочисленных работ, посвященных модификации высокомолекулярных соединений, особое место занимают исследования, направленные на придание биоразлагаемых свойств синтетическим полимерам. В первую очередь это относится к полиолефинам, которые составляют половину от всех производимых полимеров. Они очень устойчивы к внешним воздействиям, и после эксплуатации — один из главных источников загрязнения окружающей среды. В связи с этим к вопросу создания биоразлагаемых композиций на основе полиолефинов обращено внимание многих исследователей, что отражено в ряде обзоров [1—7].

Большое число работ посвящено смесям синтетических полимеров с веществами природного происхождения с позиций влияния последних на структуру и свойства композиций, включая биоразложение, полученных на основе полистирола [8], полипропилена [9–14]. Наибольшее число публикаций посвящено композициям на основе полиэтиленов различной плотности [15–25]. В качестве добавок применяются биоразлагаемые полимеры биотехнологического и природного происхождения: полигидроксиалканоаты [26], полилактид [27], крахмал, отходы сельского хозяйства и деревообрабатывающей промышленности [28], а также целлюлоза [29–31].

Несмотря на наличие в литературе большого количества исследований, посвященных проблеме биоразлагаемости синтетических полимеров, на данный момент нет устоявшегося общепринятого подхода к пониманию роли многочисленных

¹ Работа была подготовлена для публикации в тематическом выпуске "Полимеры и окружающая среда" (Серия С).

факторов, влияющих на процесс, что во многом обусловлено проведением экспериментов в различных условиях. В связи с этим в данном сообщении приводятся в основном результаты, полученные в идентичных экспериментальных условиях.

Для установления влияния различных факторов на процесс биодеструкции полимеров нужно рассмотреть несколько составляющих. К ним, в частности, относятся иерархия полимерного строения, природа биоразлагаемого компонента, вклад компатибилизатора и другие. Необходимо установить роль структуры макромолекул, включая химическое строение и конформацию мономерных звеньев, разветвленности макроцепи, химического состава сополимеров полиолефинов, регулярности распределения инородных звеньев по цепи, а также надмолекулярной структуры полимера и фазового строения смесей полиолефинов.

СВОЙСТВА ГОМОПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ ИЗВЕСТНОГО СОСТАВА

Роль первичной структуры макроцепи в формировании свойств полимера прослеживается на примере полиэтилена и полипропилена. Известно, что химическое строение мономерного звена определяет оптимальную конформацию ПЭ – плоский зигзаг, а ПП – спираль 3_1 . В отличие от кристаллитов, сформированных макроцепями в указанной конформации, в аморфной фазе нет идеального конформационного порядка. Плотность аморфной фазы полиэтилена ρ_a составляет 0.87 г/см³, полипропилена – 0.82 г/см³. Меньшее значение данного параметра у ПП связано с более объемной спиральной конформацией цепи по сравнению с плоским зигзагом ПЭ.

Известно, что молекулярная динамика макромолекул в аморфной фазе влияет на различные свойства полимера. Время корреляции вращательного движения радикала-зонда τ_c , введенного в полимер, отражает сегментальную подвижность макроцепей в аморфной фазе. Величина τ_c нитроксильного радикала Темпо I у ПЭНП находится в интервале (4–5) × 10^{-10} с, а τ_c у ПП, в зависимости от молекулярных параметров, в диапазоне (17 × 10⁻¹⁰)–(28 × 10⁻¹⁰) с, при 20°С. Отсюда следует, что гибкость цепей ПП в аморфной фазе, несмотря на меньшую плотность, заметно меньше по сравнению с гибкостью сегментов ПЭНП. В работе использовали следующие марки: ПЭНП 15803-020 производства Открытого акционерного общества "НефтеХимСэвилен" (Казань), ГОСТ 16337-77 и ПП 01003 Каплен ТУ 2211-015-00203521, а также полипропилены с включением этиленовых звеньев производства LG Южная Корея.

В работах [32, 33] устанавливалось влияние параметров ρ_a и τ_c на свойства ПЭНП и ПП, включая биоразлагаемость. Диффузия низкомолекулярных веществ в аморфную фазу ПП происходит медленнее, чем у ПЭНП, на что указывает скорость насыщения 1 мкг аморфной фазы стабильным нитроксильным радикалом-зондом Темпо I, адсорбируемого из паров. Для ПЭНП данная величина равна 24 × 10⁶ спин/с, для ПП – 3×10^{6} спин/с; это согласуется со значениями τ_{c} . Что касается равновесной концентрации нитроксильного радикала, то она составляет 4.5 × 10¹² спин/(мкгам ф) для ПП и 3.5×10^{12} спин/(мкг ам ф) для ПЭНП, что соответствует величинами ра. Введение в синтетический полимер природной биоразлагаемой добавки 30% мелкодисперсной целлюлозы не влияет на величину τ_c для ПП и для ПЭНП, а также для их смесей любого состава. Неизменность времени корреляции радикала-зонда, растворимого лишь в неполярном полиолефине, указывает на то, что введение в полимер природного наполнителя не влияет на сегментальную подвижность макроцепей в аморфной фазе полимера.

Роль инородных звеньев, включенных в основную макромолекулу, прослеживается на примере изотактического ПП и сополимеров пропилена и этилена: 1 – сополимер со статистическим распределением 3% этилена (стПП), 2 – сополимер с блочным распределением 9% этилена (блПП). В работах [34–36] приведены параметры, характеризующие их структуру и свойства, как исходных полипропиленов, так и их композиций с содержанием целлюлозы и древесной муки 30%.

Параметры кристаллической структуры – степень кристалличности χ и температура плавления $T_{\text{пл}}$ полимеров в исходном состоянии составляют $62 \pm 1\%$ и $169 \pm 0.5^{\circ}$ С для ПП, $63 \pm 1\%$ и $166 \pm \pm 0.5^{\circ}$ С для блПП, $46 \pm 1\%$, $152 \pm 0.5^{\circ}$ С с плечом при 134° С для стПП.

Влияние инородных звеньев рассматривалось и на примере сополимера с 1-октеном со значительной долей последнего (38 мол. %) производства "LG Chem", Южная Корея. Наличие большого числа разветвлений существенно снизило долю кристаллитов ($\alpha = 6\%$, $T_{пл} = 57^{\circ}$ C). Проведем сравнение средней величины τ_c в ряду представленных полиолефинов в порядке ее уменьшения: ПП (28×10^{-10} с) – блПП (12×10^{-10} с) – стПП (6×10^{-10} с) – ПЭНП (4.5×10^{-10} с) – сополимер этилена с октеном (1.5×10^{-10} с). Можно сделать вывод о том, что в указанной последовательности увеличивается сегментальная подвижность макроцепей в аморфной фазе.

Помимо сополимеров, образованных сходными гидрофобными звеньями, как в случае полипропиленов и сополимера этилен—октен, имеет смысл рассмотреть сополимеры, в которых присутствуют гидрофобные и гидрофильные звенья, например, сополимеры этилена с винилацетатом (СЭВА) (Открытое акционерное общество "Сэвилен", Казань) с содержанием последнего 6, 12, 16, 22 и 28 мас. % [39, 40]. В составе сополимеров имеются как одиночные, так и блочные включения винилацетатных звеньев. Преобладание блочных включений наблюдается у сополимеров, содержащих значительную долю ВА (22 и 28%). Роль молекулярной массы анализировалась при испытании образцов с одинаковым содержанием ВА (28%), но с большей и меньшей ММ (показатель текучести расплава 13.6 (СЭВА-28') и 34.2 (СЭВА-28") г/10 мин соответственно). По мере роста доли ВА степень кристалличности и температура плавления уменьшаются с 21% и 96°С у СЭВА-6 до 6% и 78°С у СЭВА-28', до 3% и 71°С у СЭВА-28".

СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ

Особенности деструктивных процессов двухкомпонентных полимерных композиций рассмотрены на примере смесей полиэтилена с полипропиленом [32, 33, 36].

Создание двух и более многокомпонентных полимерных композиций открывает дополнительную возможность влияния на скорость и глубину химических процессов за счет имеющихся в таких системах термодинамически неравновесных областей. При смешении термодинамически несовместимых полимеров существует диапазон составов, в которых имеется особенно значительная площадь раздела компонентов, когда один из полимеров, находящийся в меньшем количестве, образует мелкодисперсную фазу в объеме основного компонента, формирующего дисперсионную среду. С помощью ИК-спектроскопии В.И. Веттегренем с сотрудниками было установлено существование перенапряженных связей на поверхности полимеров [41]. Ранее на примере циклических углеводородов и напряженных полимеров было показано изменение реакционной способности структурно деформированных систем. В зависимости от механизма химической реакции и типа деформации константа скорости может меняться на несколько десятичных порядков как в большую, так и в меньшую сторону. В случае деструктивных процессов полиолефинов, как правило, лимитирующей стадией служит отрыв атома водорода с переходом атома углерода из *sp*³- в *sp*²-состояние. Растягивающие напряжения, ускоряют такие процессы [42, 43].

С этих позиций можно объяснить аномальное, на первый взгляд, явление ускорения различных деструктивных процессов смесей ПЭ–ПП при составах, содержащих ПП в диапазоне 10–30% и 70–80%. Согласно диаграмме состояния, при этих составах меньший компонент находится в дисперсной фазе и реализуется максимальная поверхность раздела компонентов.

Именно в указанном диапазоне составов ПЭ– ПП наблюдалась высокая скорость озонного окисления [44, 45]. Такая зависимость сохраняется у смесей ПП как с ПЭНП, так и с ПЭВП, а также при изменении ММ и ММР исходных полимеров, надмолекулярной организации (изомерная и ориентированная структура), если есть внешняя нагрузка (режим ползучести и релаксации напряжения). Не вызывает сомнения, что ускоренный процесс озонного окисления обусловлен наличием напряженных связей на поверхности раздела фаз [46].

Наблюдаемое явление, видимо, носит общий характер, и справедливо для других деструктивных процессов. Об этом свидетельствуют результаты биодеструкции двойных полимерных композиций ПЭНП с полилактидом, с натуральным каучуком, а также с различными полисахридами.

Существенная роль межфазной поверхности была продемонстрирована на примере двойных композиций ПЭНП и полилактида [47, 48]. Так, экспонирование исходных образцов ПЭНП и полилактида в почвенном грунте в лабораторных условиях в течение 12 месяцев не сопровождалось уменьшением их массы. В то же время у смесевых композиций ПЭНП-полилактид потеря массы варьировалась от 5 до 18%. Сходная картина наблюдалась при испытаниях в естественных условиях в открытом грунте в течение 24 месяцев. Потеря массы исходных полимеров не превышала 3% (полилактид). Аналогичная величина для композиций достигала 10% (ПЭНП : полилактид = = 80 : 20). Таким образом, показано, что смесевые композиции приобретают способность к биоразложению.

В работе [49] показано, что добавка натурального каучука к ПЭНП создает благоприятные условия для биодеградации композиции. Потеря массы в почвенном грунте в течение 6 месяцев составляет 10% для состава ПЭНП : натуральный каучук = 50 : 50, а после 24 месяцев – 42% (лабораторные условия).

В работе [50] обнаружено, что композиты ПЭНП-полилактид, содержащие 50% полилактида, более устойчивы к воздействию почвенных грибов, чем образцы с 30% полилактида. В процессе деградации происходит разрыв цепей полилактида и деполимеризация.

При исследовании системы ПЭНП с различными полисахаридами было установлено, что они обладают повышенной биодеградируемостью, а также высокими физико-механическими параметрами. При этом увеличивается кристалличность исходного ПЭНП [51].



Рис. 1. Микрофотографии в проходящем свете пленочных материалов на основе ПЭНП с наполнением 30 мас. % целлюлозы (а), льна (б) и пшеницы (в). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

ДВОЙНЫЕ И ТРОЙНЫЕ СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ

В первую очередь рассмотрим характеристику природных органических добавок, добавляемых к полимерам для придания композиции биоразлагаемых свойств.

Природные полимеры как биоразлагаемые добавки к полиолефинам

Важная роль отводится природному биоразлагаемому наполнителю. Следует учитывать его химическую природу, гранулометрические характеристики, надмолекулярную организацию, включая степень кристалличности, форму частиц. К числу важных параметров относится его доля в композиции, характер распределения по объему, степень дисперсности, наличие агломерации.

В качестве наполнителей взято доступное природное сырье, в основном отходы производства. В композициях серии I, в которой в качестве полиолефиновой матрицы служили смеси ПЭНП-ПП [32] использовали порошковую целлюлозу, "Полицелл ПЦС", ТУ 5410-029-32957739; крахмал кукурузный нативный, ГОСТ Р 51953; костру льна масличного (костра – стебли льна, остающиеся после переработки), сорт ЛМ98; полову озимой пшеницы (полова – отходы при обмолоте и очистке зерна) сорт Краснодарская-99; древесная мука еловых пород – порошок, полученный в результате измельчения опилок; продукт гидролиза кератина птичьего пера Новопетровской птицефабрики, полученный с применением фермента протеолитического действия.

В композициях серии II, в которой полиолефиновой матрицей служил ПЭНП с разной добавкой СЭВА в качестве компатибилизатора [52], использовали следующие наполнители: костра льна прядильного (предоставлена кафедрой технологии производства льняного волокна Костромского государственного университета); лигносульфонат натрия (Сокольский целлюлозно-бумажный комбинат); лузга подсолнечника — шелуха семян (Краснодарский край); березовые листья и сено разнотравное (собраны в Московской области Одинцовского района); кожура банана (Коста-Рика) (табл. 1).

Перед смешением наполнители высушивали в течение 3 ч при 80°С. Измельчение проводили в электрической мельнице с ротационным ножом, просеивание – на ситовом анализаторе А30. Для изготовления композиций использовали фракшию наполнителей размером частиц до 80 мкм в серии I и до 200 мкм в серии II. Содержание наполнителей во всех композициях составляло 30 мас. %. Компаундирование компонентов серии I осуществляли в смесителе типа Брабендер (ИХФ РАН, Россия) в атмосфере аргона при температуре $(190 \pm 2)^{\circ}$ С и скорости вращения роторов 30 об/мин в течение 5 мин. Компаундирование компонентов серии II проводили с помощью обогревательных смесительных вальцев ВК-6 (Россия) при 160°С, фрикции 1.4, скорости врашения тихохолного валка 9 мин $^{-1}$ в течение 5 мин. Затем материал измельчали с помощью ножевой мельницы РМ 120 и подвергали прессованию на прессе ПРГ-10 при 190 ± 2°С и 7 кН. Толщина образцов составляла 130 ± 10 мкм. Компаундирование с некоторыми добавками (перо и банан) проволили при 140°С.

Химический состав и физико-химические свойства наполнителей, используемых при приготовлении композиционных материалов, представлены в табл. 1.

В результате смешения наполнитель равномерно распределялся по объему полимерной матрицы. В качестве примера на рис. 1 приведены микрофотографии композиций на основе ПЭНП с наполнением 30 мас. % целлюлозы, льна масличного и пшеницы.

Большинство используемых наполнителей представляют собой композицию трех природных полимеров — целлюлозы, гемоцеллюлозы и лигнина. Их среднее суммарное содержание находится в интервале 70–80 мас. %, в отдельных

ПОПОВ

Таолица 1. Ларактеристика наполнителей, применяемых для изготовления композиции							
Наполнитель	Химический состав				Параметры		
	целлюлоза + + гемицел- люлоза + + лигнин	целлюлоза	белки	жиры	температура начала деструкции (ТГА),°С (Δ ± 3°С)	объемная плотность, г/см ³ ($\Delta \pm 0.01$ г/см ³)	характеристи- ческое отно- шение L : D
Костра льна масличного	64–96	47-58	3–9	2-4	240	0.24	8.0
Костра льна прядильного	75–79	38-40	2—4	2-8	200	0.2	5.4
Пшеница	68-86	40-46	1-2	6-8	270	0.33	3.0
Лузга	80-85	35-36	2-4	3-5	>200	0.8	2.9
Древесная мука	83-91	45-48	1-2	1-2	275	0.31	3.0
Листья	60–66	24-26	_	-	>200	0.49	1.5
Банан	19-30	7-12	9	13	165	0.45	1.8
Сено	68-91	35-49	7–9	2.0	>200	0.41	6.4
Перо	—	—	100	—	190	0.69	1.0
Крахмал	—	_	_	-	280	0.75	1.0
Целлюлоза	—	100	_	_	290	0.11	10.0
Джут	87-95	61-71	4.7	0.3	250	0.68	—
Бамбук	76-91	40-50	0.3	2.6	200	_	—
Ананас	93	70-80	1.0	0.12	—	—	—
Рапсовая солома	_	_	17.5	3.5	—	0.1	—

Таблица 1. Характеристика наполнителей, применяемых для изготовления композиций

Примечание. Банановая кожура (банан) содержит также пектин и крахмал в сумме до 45%. Четыре последних наполнителя приведены из литературных источников как добавки к полиолефинам, они представляют собой следующее: джут — средние части джутовых волокон, измельченные до длины 1—3 мм; бамбук — регенерированное целлюлозное волокно, изготовленное из стебля бамбука; ананас — волокна листьев ананаса; рапсовая солома — сухие стебли рапса, травянистого растения рода капуста.

случаях — до 90% (древесина). У разных наполнителей диапазон содержания каждого из трех полимеров колеблется в широких пределах. Даже в различных древесных породах содержание лигнина варьируется от 18—24% в лиственных породах до 23—50% в хвойных. Для выяснения влияния различного содержания целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина в наполнителе был проведен эксперимент с разными породами деревьев на биоразлагаемость.

Испытания природных добавок на биоразлагаемость в модельных условиях

Исследование интенсивности прироста биомассы нескольких культур микромицет на среде Чапека в присутствии древесной муки нескольких, отдельно испытанных хвойных и лиственных пород деревьев, а также целлюлозы в качестве сравнения, не выявило заметной разницы. Только у древесной муки осины был замечен пониженный прирост биомассы на 10 ± 2% [34, 35]. Следовательно, вариация процентного соотношения трех полимерных компонентов — целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, входящих в состав природных наполнителей, существенно не влияет на их биоразлагаемость. В связи с этим имеет смысл обратить внимание на другие соединения, входящие в состав природных добавок.

Помимо целлюлозы и древесной муки были проведены испытания на биоразлагаемость и с другими природными добавками, включая костру льна прядильного, костру льна масличного, полову пшеничную, листья березовые, лузгу подсолнечника, кожуру банана, сено разнотравное, гидролизат кератина птичьего пера, лигносульфонат натрия [32, 33, 52–56].

Относительная скорость ассимиляции нескольких природных добавок по сравнению с крахмалом и целлюлозой приведена на рис. 2 (серия I). Эта скорость оценивалась по диаметру развития посевной колонии четырех тест-культур плесневых грибов (Aspergillus niger, Aspergillus terreus, Penicillium chrysogenum, Paccilomyces variotti)





Рис. 2. Относительная интенсивность утилизации природных добавок – пера (1), льна масличного (2), пшеницы (3), крахмала кукурузного (4), древесной муки (5), целлюлозы (6) тест-культурами плесневых грибов. Оценка проведена по диаметру развития микромицетов на 28 сутки на агаризованной среде (а) и по приросту биомассы на 14 сутки на водных средах с 30 мас. % наполнителя (б).



Рис. 3. Относительная интенсивность утилизации природных добавок — банана (1), сена (2), лузги (3), листьев (4), льна (5), лигносульфоната натрия (6) тест-культурами плесневых грибов по развитию на 28 сутки на агаризованной среде в баллах (а) и по приросту биомассы на 14 сутки на водных средах с 10 мас. % наполнителя (б).

на агаризованных средах (рис. 2а), а также по приросту биомассы шести тест-культур (к четырем добавлены Aspergillus flaus и Paccilomyces суclopium) на водных средах (рис. 26) [32, 33].

В работах [52, 53] была оценена эффективность другой серии наполнителей (серия II) в баллах по росту тест-культур Aspergillus terreus на 28 день на агаризованной среде с 10% добавки (рис. 3а), а также по приросту биомассы четырех тест-культур (Aspergillus niger, Aspergillus terreus, Trich. viricle, Penicil. chrys.) на водных средах с

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А том 63

10 мас. % добавки на 14 сутки после посева (рис. 36).

Сравнение двух серий показывает, что в первой из них сохраняется порядок интенсивности утилизации природных добавок тест-культурами в двух методах испытания (рис. 2). Отличие лишь в положении крахмала и древесной муки. Во второй серии видны существенные отличия. В водной среде добавки банана и лузги заметно снижают свою привлекательность для микромицет в отличие от лигносульфоната, который обладает самой высокой интенсивностью утилизации

том 63 № 6 2021

тест-культурами (рис. 36). Наблюдаемая разница объясняется его высокой растворимостью в воде. Наличие некоторой доли экстрактивных компонентов в сене и в листьях, видимо, является причиной более высоких значений интенсивности утилизации по сравнению с тремя другими добавками (рис. 36).

В модельном опыте [52, 53], проделанном с целью установления возможности диффузии низкомолекулярных соединений из наполнителей в ПЭНП, было изучено растворение таких соединений в гексадекане при условиях, аналогичных условиям получения композиций с полиолефином (5 мин при 160°С выдерживался наполнитель (30%) с гексадеканом). Методом УФ-спектроскопии, по поглощению в области 270 нм, определена концентрация растворенных веществ в гексадекане (вытяжка из наполнителей), относительная величина которой располагается в такой последовательности: листья (30) > сено (11) > лузга (4) > банан (2.5) > лен (1). Наибольшее содержание низкомолекулярных веществ, растворимых в неполярной среде, содержится в листьях березы и сене разнотравном.

Различие характера зависимости интенсивности роста тест-культур в разных условиях (рис. 3) указывает на необходимость более полного учета особенностей наполнителей.

На агаризованной среде (рис. 3а) первые три позиции занимают добавки, содержащие в своем составе белок: банан (9%), сено (10–11%), лузга (3–5%). В то же время три последние позиции занимают добавки, не содержащие в своем составе белок — листья березы, костра прядильного льна и лигносульфонат.

Существенную роль белка подтверждают результаты, полученные для первой серии испытаний (рис. 2). Наиболее интенсивная консоминация плесневыми грибами наблюдается у гидролизата кератина пера (олигопептиды), костры льна масличного (до 9% белка), и половы пшеницы (до 5% белка), тогда как три последние позиции занимают добавки, не содержащие белка — крахмал, древесная мука и целлюлоза. Следовательно, наличие белка в природной добавке значительно повышает интенсивность ее утилизации тесткультурами.

Влияние содержания жиров по имеющимся данным однозначно установить не удается. Оба сорта льняной костры (лен и лен масличный) и лузги подсолнечника содержат в своем составе 2– 4% жира, сено, полова пшеницы и древесная мука – до 2%. Остальные добавки не содержат жирового компонента. Только у кожуры банана относительно высокое содержание жира – 13%. Не исключена возможность, что жировая составляющая вместе с белком (9%), приводит к тому, что кожура банана наиболее привлекательная добав-

Относительный рост тест-культур



Рис. 4. Относительный рост тест-культур на образцах композитов ПЭНП с наполнителями (30%) перо (1), лен масличный (2), пшеница (3), крахмал кукурузный (4), древесная мука (5), целлюлоза (6) в течение 84 суток кондиционирования.

ка для микроорганизмов из серии шести добавок в опытах на агаризованной среде (рис. 3а).

Испытания композиций полиолефинов с природными наполнителями на биоразлагаемость в модельных условиях

Выше рассмотрены модельные испытания с использованием культур плесневых грибов, воздействующих на отдельные наполнители. Важно сравнить, как эти же природные соединения, находящиеся в композициях с ПЭНП, утилизируются микромицетами. На рис. 4 показано развитие тест-культур A. niger, P. chrysogenum, T. viride и P. variotti на пленочных образцах композиции ПЭНП-наполнитель (70:30) за 84 дня кондиционирования [32].

Сравним показатели для отдельно взятых природных соединений (рис. 2) и для их композиций с ПЭНП (рис. 4). Для обоих случаев видна тенденция снижения зависимости начиная от кератина пера и до целлюлозы. Отклонение в большую сторону наблюдается у композиции ПЭНП с древесной мукой и небольшое снижение – у композиции с кострой масличного льна.

Рассмотрим, как влияет добавка природного наполнителя на структуру и свойства сополимеров этилена с винилацетатом [39, 40].

Добавка термопластичного крахмала, добавленного в количестве 10% практически не влияет на кристаллическую структуру сополимеров. С ростом доли ВА повышается дисперсность термопластичного крахмала. Наблюдается крупнозернистое распределение у СЭВА-6 и СЭВА-12 в диапазоне 50–100 мкм и более мелкие включения у СЭВА-28' (менее 45 мкм) и СЭВА-28'' (менее 10 мкм).

Водопоглощение исходных образцов СЭВА не превышает 1%. Композиции с термопластичным крахмалом в разной степени абсорбируют воду, разделившись на две группы: с равновесным водопоглощением в 10% (образцы с 6, 12 и 16% ВА) и в диапазоне 20% (СЭВА-22, СЭВА-28' и СЭВА-28"). По-видимому, большое количество ВА с заметной долей блочного строения совместно с полярным наполнителем способны сформировать продолженную фазу, способствующую росту водопоглощения.

В модельных опытах по биодеструкции использовалось 12 тест-культур мицелиальных грибов. Из всех композиций с 10% термопластичного крахмала наиболее активному воздействию микромицет подверглись композиции на основе сополимеров СЭВА-22, СЭВА-28' и СЭВА-28''. Причем у последнего наблюдался наиболее активный процесс. Таким образом, рост доли полярного мономера ВА в сополимере и уменьшение ММ приводит к биообрастанию и последующей коррозии образцов.

Испытания композиций полиолефинов с природными наполнителями в реальных условиях

Следующей стадией испытаний, позволяющей оценить реальную эффективность биоразлагаемых добавок, должны быть опыты с почвенным грунтом. В модельных опытах нет контакта с окружающей средой, что не позволяет прогнозировать интенсивность биодеструкции отслуживших свой срок полимерных материалов в реальных условиях, включающих воздействие внешней среды.

В литературе приводятся многочисленные данные по биодеструкции смесевых композиций в почве. Так, в работе [57] показано существенное различие в скорости биоразложения в почве композиций на основе ПП с природными волокнами различного происхождения. По количеству выделившегося CO_2 в течение 90 дней устанавливали степень биодеградации композитов, составившей 15, 10 и 5% для образцов с волокнами бамбука, листьев ананаса и банана соответственно.

Анализ влияния мезопористого нанокремнезема на биодеградацию композитов ПЭНП– крахмал проведен в работе [58]. Образцы с добавкой и без добавки нано-SiO₂, полученной из рисовой шелухи, выдерживались как в садовой почве, так и в растительных отходах в течение 18 месяцев. Добавление 1.5% нанокремнезема к смеси 80% ПЭНП и 20% крахмала показало почти такую же скорость биодеградации, как и без него (оценивали по потере массы), но привело к улучшению механических свойств композиций, повысив начальную жесткость и удельное сопротивление деформации.

Влияние размерного фактора джутовых волокон в композициях с ПЭВП и с ПП изучали по потере массы в компосте и садовой земле [59]. С увеличением длины волокон растет скорость потери массы образцов.

Как было показано в работе [17], в результате биодеструкции в почве в течение 12 недель композиции ПЭНП с термопластичным крахмалом с добавкой каррагенана заметно изменились физико-механические показатели образцов: снизился модуль (в ~4 раза), уменьшилось и разрывное напряжение (на ~30%), в то время как деформация при разрыве увеличилась на ~40%.

Авторы работы [16] исследовали биодеструкцию композитов, полученных на основе смеси вторичных ПЭНП и ПП в соотношении 35 : 65 с добавлением измельченной рапсовой соломы от 20 до 50 мас. %. В течение 1 года образцы выдерживали в компосте, а также садовой и лесной почвах. Во всех случаях разрывная нагрузка уменьшалась при сохранении деформационного параметра.

Композиции ПП с банановой кожурой (70/30) с 2% добавкой компатибилизатора — малеинизированного ПП испытавали на биодеструкцию в компосте в течение 12 месяцев [60]. Потеря массы составила 35%. В случае предварительного УФоблучения величина Δm заметно повышалась.

Несмотря на наличие в литературе большого количества экспериментальных данных в этом направлении, количественному сравнению полученных результатов препятствуют различные условия проведения опытов, включая широкий диапазон почвенного состава, температуры, влажности и т.д.

Опыты с одним и тем же гостированным почвенным грунтом как в условиях лаборатории, так и в условиях открытого полигона приближают к решению данной проблемы, что будет изложено ниже на примере указанных ранее композиций серии I и серии II.

Чаще всего степень биодеструкции оценивают по потере массы образца. На рис. 5 показана потеря массы тройных композиций, содержащих наполнитель и добавку СЭВА в качестве компатибилизатора: ПЭНП с 30% наполнителя и с 3.5% СЭВА, а также ПЭНП с 30% наполнителя и с 10.5% СЭВА после выдержки в почвенном грунте в течение 1 года в лабораторных испытаниях [52, 53]. На рисунке не приведены данные по потере массы двойных композиций ПЭНП : наполнитель = 70 : 30, в которых отсутствует компатибилизатор СЭВА. Но и у них при этих же условиях выдержки в грунте происходит аналогичное снижение массы Δm , хотя и в меньшей степени по

2021



Рис. 5. Потеря массы композиций ПЭНП с 30% наполнителя и 3.5% СЭВА (светлые столбики) и композиций ПЭНП с 30% наполнителя и 10.5% СЭВА (темные столбики) после 1 года выдержки в грунте в лабораторных условиях: *1* – сено, *2* – лигносульфонат натрия, *3* – лузга, *4* – банан, *5* – лен, *6* – листья.

сравнению с композициями с СЭВА. Присутствие компатибилизатора способствует снижению массы образцов. С ростом его содержания в тройных композициях до 10.5% падение массы композиций на 15–30% превышает потерю массы двойных композиций. Исключение составляет лишь композиция ПЭНП–листва.

Рассмотрим, какие факторы определяют величину Δm . По величинам равновесного водопоглощения, полученным на 55 день, композиции, содержащие 10.5% компатибилизатора, можно разделить на три группы: 23% (ПЭНП-лигносульфонат натрия), 13-15% (ПЭНП с лузгой, льном и сеном) и 6-8% (ПЭНП с листьями и с бананом). Значительное водопоглощение композита с лигносульфонатом связано с гидрофильностью последнего. Более того, учитывая его степень вымывания (~20%), реальное водопоглощение данной композиции, видимо, будет находиться в диапазоне 30%. С учетом вымывания кожуры банана (9%) водопоглощение композиции с данным наполнителем составит ~11%. По vменьшению величины водопоглошения компорасполагаются зиции следующим образом: лигносульфонат натрия (30%) > сено = лузга = = лен (13–15%) > банан (11%) > листья (8%). Из полученных данных следует, что несмотря на сходную тенденцию, не удается на количественном уровне сопоставить падение массы Δm с величиной водопоглощения, даже без учета результатов, полученных для композиции с лигносульфонатом натрия.

Следует отметить, что потеря массы, как и водопоглощение, отражает свойства, определяемые структурой композитов, включая особенности наполнителя.

Как выяснилось, важной характеристикой наполнителя является масштабный фактор: фракционный состав и асимметричность формы частиц [52-54]. Для получения смесевых композиций с полиолефином все наполнители предварительно измельчали и просеивали. Просев, содержащий частицы менее 200 мкм, отбирался для смешения с полимером. Предварительно определялась доля мелкодисперсной (менее 80 мкм) и более крупной (80-200 мкм) фракции. Во всех случаях, кроме лузги подсолнечника, преобладала мелкодисперсная часть с массовой долей 0.5-0.7. По содержанию фракции 80-200 мкм наполнители расположились в следующий ряд: лузга (63) > сено (51) > банан (43) > лен (41) > лигносульфонат натрия (30). Для характеристического отношения длины L к диаметру D частиц, отражающего вытянутость частиц, получена последовательность (отн. ед.): сено (6.3) > лен (5.2) > лузга (3.0) > банан (1.8) > листья (1.5) > лигносульфонат натрия (1.0).

П.В. Пантюховым (2013 г.) предложен параметр – индекс формы-фракции *P*, равный произведению характеристического отношения *L/D* и весовой доли крупной фракции 80–200 мкм, содержащейся в составе всей массы частиц наполнителя 0–200 мкм ($W = m_{80-200}/m_{0-200}$). На рис. 6 представлена зависимость величины Δm от индекса *P*.

Полученные данные указывают на существенную зависимость биодеструктивной способности композитов от размерного фактора наполнителя. Эта способность увеличивается как с ростом доли крупнодисперсной фракции наполнителя, так и характеристического отношения *L* : *D*, свидетельствующего о преимуществе вытянутой, волокни-



Рис. 6. Зависимость снижения массы Δm , % тройных композиций ПЭНП с 30% наполнителя и 10.5% СЭВА от индекса формы-фракции после выдержки в почвенном грунте в течение 1 года в лабораторных условиях (ЛС – лигносульфонат натрия).

стой формы частиц перед сферической. Видимо, это связано с увеличением площади контакта частицы с полимерной матрицей и повышением вероятности образования собственной сетки, увеличивающей возможность проникновения микромицет в объем образцов. На это указывает величина водопоглощения (13-15%) композиций ПЭНП с вытянутыми частицами сена, льна, лузги, которая в два раза превышает аналогичную величину (6-8%), полученную для композиций со сферическими частицами листьев и банана.

Рассматриваемая зависимость (рис. 6) позволяет оценить и роль химического состава наполнителя. Выше этой зависимости находятся данные, полученные для композиций с сеном, лузгой подсолнечника и кожурой банана, т.е. с наполнителями, содержащими белок и жиры. А ниже зависимости – композиция с кострой льна прядильного, не имеющего в своем составе ни белка, ни жиров. Наблюдаемая картина свидетельствует об эффективности белковой составляющей в формировании биоразлагаемых свойств полимерных композиций. Что касается жировой компоненты, на данный момент недостаточно экспериментальных данных для однозначной оценки ее роли.

По невысокому значению Δm у композиции с листьями (рис. 6), можно заключить, что экстракция низкомолекулярных соединений из наполнителя в полимерную матрицу не играет существенной роли.

Немаловажны в понимании изучаемого процесса данные об изменении степени кристалличности. Известно, что деструктивные процессы начинаются и протекают в аморфной фазе полимера. Биодеградация не является исключением. В то же время активный процесс деструкции в аморфной фазе может влиять и на кристаллическую фазу.

Почвенные испытания показали, что степень кристалличности ПЭНП снижается во всех композициях с наполнителями серии II как в двойных, так и тройных системах. Значительнее всего степень кристалличности снижается в композициях с сеном, на ~20% от исходного значения [52, 53].

За пять месяцев нахождения в грунте (лабораторные испытания) композиции ПЭНП с содержанием наполнителей серии I (30%) по потере массы расположились в следующем ряду (Δm , %): перо (9.5) > лен масличный (8) > пшеница (6) > > целлюлоза (2) > древесина (0.5) > крахмал (0.3). Незначительная потеря массы композиции с крахмалом, видимо, связана с тем, что, находясь в мелкодисперсном состоянии, сферические частицы крахмала закапсулированны в наибольшей степени по сравнению с другими наполнителями [32, 55, 56].

Композиции с первыми тремя добавками потеряли в весе в несколько раз больше, чем с тремя последними. Несомненно, что содержание белка сыграло определенную роль, добавки расположились в порядке уменьшения его содержания. Однако дальнейшее наблюдение за динамикой процесса указывает на то, что наличие белка не единственный и, видимо, не главный фактор, определяющий потерю массы. Начальная скорость уменьшения массы композиции симбатна доле растворимой в воде фракции наполнителя. Наполнители расположились в следующий ряд по мере уменьшения растворимой доли (%): перо (56) > пшеница (32) > лен масличный (26) > древесина (10) > крахмал (5) = целлюлоза (5).

Видимо, большая доля растворимой фракции первых трех наполнителей вносит заметный вклад в потерю массы композиций на начальном этапе. У композиции с пером после двух месяцев выдержки в почве масса практически не меняется (зависимость Δm от времени выходит на плато), у композиции с пшеницей уменьшение массы наблюдается вплоть до 14 месяцев с дальнейшим выходом на плато. Композиция с кострой масличного льна продолжает терять массу вплоть до окончания периода наблюдения, до двадцатого



Рис. 7. Композиции ПЭНП/ПП-целлюлоза 30% (соотношение ПЭНП : ПП в полиолефиновой матрице 80 : 20) до (а) и после выдержки в почвенном грунте 6 (б) и 18 месяцев (в). Натурные испытания.

месяца, хотя интенсивность этого процесса постоянно снижается. У остальных композиций с целлюлозой, древесиной и крахмалом, с малой долей растворимой фракции величина Δm понижается практически линейно. К 20 месяцу выдержки в земле получены следующие результирующие значения Δm (%) композиций, содержащих целлюлозу (16), лен (15), пшеницу (12), перо (11), древесину (6), крахмал (2).

Очевидно, что относительно быстрая потеря массы (в первую очередь у образцов с гидролизатом кератина пера) обусловлена вымыванием проникающей в композит водой. Действительно, в отличие от самого ПЭНП для его композитов с пшеницей и с целлюлозой за 15 дней нахождения в воде достигается равновесное набухание, составляющее 9%, а с масличным льном — 14.5% в расчете на наполнитель. За это же время (15 дней), происходит вымывание наполнителя из композита со льном масличным на 4.5%, а с пшеницей — 3.5%.

Кинетическая зависимость уменьшения массы композиций, содержащих наполнители серии I, позволяет сделать вывод о вкладе в данный процесс наряду с биотической еще и абиотической составляющей. Потеря массы образца с гидролизатом кератина пера, видимо, связана с вымыванием гидролизата. У композитов с кострой льна масличного и с пшеницей к активной биодеструкции добавляется вымывание. Лишь у образцов с целлюлозой, древесиной и с крахмалом основным вкладом, очевидно, является биодеструктивный процесс.

Приводимое заключение подтверждается микроскопической оценкой интенсивности развития почвенных микроорганизмов на поверхности данных образцов. Отсутствие следов биообрастания на поверхности образцов ПЭНП : перо = 70 : 30, выдержанных 20 месяцев в грунте (лабораторные испытания), подтверждает вывод об относительно быстром (до двух месяцев) вымывании гидролизата. На поверхности образцов с пятью другими наполнителями зафиксировано развитие мицелиальных грибов. Наиболее интенсивное развитие мицелия с формированием спороношения обнаружено на образцах с масличным льном, лревесиной и крахмалом. Может показаться непонятным активное биообрастание образцов с древесиной и крахмалом, сходное с биообрастанием композиции с льном масличным. Иными словами, с одной стороны, сходство в биообрастании, а с другой — различие в потере массы Δm , которое максимально у образцов с масличным льном и минимально у композиций с древесиной и крахмалом. Но если учесть, что все три композиции получают прибавку в весе за счет биообрастания, а значительное уменьшение Δm за счет вымывания происходит только у композиции ПЭНП-лен масличный, то наблюдаемая картина объясняется непротиворечивым образом.

Отсюда следует, что величина Δm — это результирующий параметр, суммирующий потерю массы за счет деструкции и вымывания, и увеличение веса за счет биомассы, нарастающей на поверхности и в объеме композиций.

Похожая картина наблюдается и при анализе результатов, полученных для композиций ПП– ПЭНП–целлюлоза. Как будет рассмотрено ниже, наиболее активное биообрастание наблюдается у образцов с содержанием ПП в полиолефиновой матрице в диапазонах 10-30% и 60-80%. Именно у таких образцов с максимальным биообрастанием обнаружены минимальные значения Δm , т.е. уменьшение массы образцов за счет биоразложения частично компенсируется приростом биомассы.

Таким образом, часто используемый в литературе параметр уменьшения массы не может быть полноценным критерием, количественно характеризующим биодеструкцию полимерных композиций.

Дополнительным подтверждением данного вывода является изменение цвета образцов в процессе выдерживания в грунте [32]. Так, на рис. 7 приведены фотографии образцов в исходном состоянии и после нахождения в почве различное время. Потемнение образцов в процессе выдержки в грунте обусловлено деструкцией наполните-



Рис. 8. Микрофотографии композиций ПЭНП/ПП–целлюлоза 30%, (соотношение ПЭНП : ПП в полиолефиновой матрице 80 : 20) после 15 месяцев пребывания в почве.



Рис. 9. Микрофотографии образцов после 10 месяцев нахождения в почве. Композиции ПЭНП/ПП–целлюлоза 30% с соотношением ПЭНП : ПП в полиолефиновой матрице 70 : 30 (а) и 40 : 60 (б).

ля. На микрофотографиях видно изменение окраски частиц целлюлозного волокна, вероятно, за счет пигментов типа меланинов, принадлежащих всевозможным таксономическим группам грибов и ряду бактерий (рис. 8а). На поверхности и в объеме образцов наблюдается развитая сетка мицелия из темных гифов размером до 5 мкм с наличием спороношения (рис. 8б).

Рост мицелиальной сетки гифов почвенных микромицетов сопровождается образованием дефектов на поверхности образцов (рис. 9) [32].

Рассмотрим, как добавка природного наполнителя влияет на структуру и свойства изотактического ПП и сополимеров пропилена и этилена со статистическим распределением последнего (стПП, 3% этилена), и блочным распределением (блПП, 9% этилена), о которых сообщалось в разделе "Свойства гомополимеров и полимеров известного состава".

Введение 30% мелкодисперсного наполнителя, как целлюлозы, так и древесной муки практически не меняют кристаллические параметры, сохраняя их близость для ПП и блПП: $\chi = 62 \pm 4\%$ и $T_{\rm пл} = 166 \pm 3^{\circ}$ С. Заметные изменения наблюдались для стПП, а именно снижение χ на 16% и $T_{\rm пл}$ на 17°С.

Несмотря на сходство кристаллической структуры наполненных композитов ПП и блПП, анализ кинетики биодеградации образцов в модельных экспериментах (воздействие штаммами трех культур микроорганизмов) и в натурных испытаниях (воздействие микроорганизмов почвы) показал близость процесса для блПП и стПП с некоторыми преимуществами у последнего. Это объясняется большей дефектностью аморфной фазы блПП по сравнению с аморфной областью ПП.

При формировании кристаллической структуры блочные фрагменты вытесняются в аморфную фазу, что сопровождается уменьшением ее плотности. Об этом свидетельствуют значения времени корреляции τ_c радикала-зонда, абсорбированного из паров исходными полимерами ПП, блПП и стПП: $\tau_c = 28 \times 10^{-10}$, 12×10^{-10} и 6×10^{-10} с соответственно.

В еще большей степени на это указывают данные равновесного водопоглощения композиций с 30% наполнителя: с целлюлозой 5%, 13% и 10%,

Nº 6

2021



Рис. 10. Зависимость от содержания ПП в полиолефиновой матрице композиций ПП–ПЭНП–целлюлоза, 30%: а – интенсивность развития микроорганизмов после выдерживания в почвенном грунте 20 месяцев (лабораторные испытания) (темные точки) и 18 месяцев (натурные испытания на полигоне) (светлые точки); б – отношение полос поглощения ИК-спектра D_{1650}/D_{1455} после 20 месяцев пребывания в почвенном грунте (лабораторные испытания).

и с древесной мукой 15%, 27% и 26% для ПП, блПП и стПП. Водопоглощение испытуемых образцов является важной характеристикой, позволяющей оценить их доступность для проникновения микроорганизмов в весь объем композиции.

Данные, полученные для полиолефинов, свидетельствуют о значительном влиянии включения инородных звеньев в основную цепь на способность к биодеструкции. При этом большое значение имеет не только количество таких звеньев, но и их распределение по цепи.

Несложно предположить, какую роль могут играть разветвления основной цепи макромолекулы в процессе биоразложения. Известно, что процесс деструкции любой природы на начальном этапе протекает в аморфной фазе, как правило, не затрагивая кристаллиты из-за диффузионных и сорбционных ограничений. В связи с этим наличие разветвлений, снижающих степень кристалличности и препятствующих оптимальному формированию аморфной фазы, что сопровождается понижением ее плотности, будет облегчать протекание деструкции. Данное заключение очевидно, однако оно имеет лишь качественный характер.

Для количественной оценки роли разветвлений проведено сравнение композиций двух полиолефинов – ПЭНП ($\alpha = 26\%$, $T_{пл} = 108$ °C) и сополимера этилена со значительной долей 1-октена (35 мол. %, $\alpha = 6\%$, $T_{пл} = 57$ °C). В обеих композициях содержание мелкодисперсной костры льна составляло 30%. Равновесное водопоглощение композиции ПЭНП-костра льна 13%, потеря массы 11% после выдержки в почве 12 месяцев [52, 53]. Водопоглощение образцов (сополимер этилен-октен)-костра льна 26%, потеря массы 20% за 10 месяцев нахождения в почве [54]. В данном случае наблюдается двукратное ускорение деструктивного процесса. Такая значительная разница в водопоглощении и в потере массы не может быть объяснена лишь увеличением доли аморфной фазы сополимера (94%) по сравнению с ПЭНП (74%). Несомненно, причина кроется в том, что боковые разветвления препятствуют формированию оптимальной упорядоченности аморфной фазы.

Рассмотрим роль межфазной границы ПЭНП и ПП в тройных композициях с наполнителем. Как было отмечено в разделе "Смеси полимеров", максимальная скорость озонного окисления двойных смесей ПЭ-ПП наблюдается при составах, содержащих ПП в диапазоне 10-30% и 70-80% и имеющих максимальную поверхность раздела компонентов. Для указанных соотношений полиэтилена и полипропилена характерна ускоренная биодеструкция композиций ПЭНП-ПП-природный наполнитель (30%) [32, 33, 36]. Об этом свидетельствует максимальная интенсивность развития микроорганизмов на образцах с содержанием ПП в полиолефиновой матрице в диапазоне 10-30% и 60-80% композиций ПП-ПЭНП-целлюлоза 30% после кондиционирования в почвенном грунте как в модельных лабораторных условиях, так и при натурных испытаниях на полигоне (рис. 10а).

Поглощение



Рис. 11. ИК(МНПВО)-спектры композиции ПП– ПЭНП–целлюлоза 30% с содержанием ПП в полиолефиновой матрице 20%. *1* – исходный образец; *2*, *3* – образцы, выдержанные в почвенном грунте 10 (*2*) и 20 (*3*) месяцев. Лабораторные испытания.

Именно в указанных диапазонах состава обнаружена и повышенная интенсивность ИК-полос поглощения в области 1650 см⁻¹, отвечающих за валентные колебания амидных групп. Появление данных групп связано с образованием на поверхности образцов азотосодержащего полисахарида хитина клеточной стенки грибного мицелия (рис. 10б).

В этих же областях состава ПП в полиолефиновой матрице (10–30% и 60–80%) композиции ПП–ПЭ–целлюлоза 30% наиболее интенсивно растут полосы поглощения карбонильных групп С=О (1700–1770 см⁻¹). Причем на начальной стадии выдерживания в почвенном грунте в лабораторных условиях (до 10 месяцев) увеличивается интенсивность полосы при 1742 см⁻¹ (кетоны). Но при дальнейшей консоминации (до 20 месяцев) растет полоса при 1712 см⁻¹, относящаяся к концевым карбоксильным группам (рис. 11).

Следует также отметить, что характер зависимости степени биодеструкции тройной композиции от соотношения ПЭНП–ПП сохраняется помимо целлюлозы и в присутствии других природных добавок — костры льна масличного и половы пшеницы. На сохранение той же фазовой структуры в тройной системе ПЭНП–ПП–наполнитель, что и в двойной ПЭНП–ПП, указывают одинаковые значения времени корреляции радикала зонда τ_c для двойных и тройных композиций во всем диапазоне соотношения ПЭНП и ПП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работа посвящена созданию биоразлагаемых композиций на основе синтетических и биодеструктируемых полимеров, в основном растительного происхождения. Объектами синтетических полимеров выбраны полиолефины. Проведен анализ влияния структурных элементов макромолекул на формирование биоразлагаемых свойств. На примере полиэтилена, полипропилена и сополимеров разного типа показано, что вариации химического строения макромолекулы, конформации звеньев, разветвленности полимерной цепи оказывают свое влияние на изучаемые свойства в основном через изменение упорядоченности аморфной фазы полиолефинов, через ее плотность и сегментальную подвижность макроцепей.

Предложен принципиально новый подход к приданию биодеструктивных свойств путем реализации значительной поверхности раздела фаз в многокомпонентных полимерных смесях. На примере смесей ПЭНП-ПП с добавками природного наполнителя экспериментально показано существенное ускорение биодеструктивного процесса образцов в диапазоне состава 10-30% ПП и 60-80% ПП полиолефиновой матрицы. Согласно диаграмме состояния, именно в указанном диапазоне состава смесей ПЭНП-ПП меньший компонент находится в дисперсной фазе. Известно, что площадь раздела фаз компонентов смеси при таких составах максимальна. Ранее было показано существование на поверхности раздела фаз перенапряженных макроцепей с повышенной реакционной способностью к различным деструктивным процессам. Следует отметить, что именно у композиций указанного состава обнаружена максимальная биодеструкция.

Биодеструктивный процесс, протекающий в аморфной фазе полиолефина, оказывает влияние и на кристаллическую фазу. На примере композиций ПЭНП с различными природными наполнителями с добавками и без добавления СЭВА в качестве компатибилизатора обнаружено снижение степени кристалличности полиолефина, достигающее 20% от исходного значения после выдержки в грунте в течение 1 года.

Анализ эффективности природных наполнителей указывает на то, что результаты модельных опытов с тест-культурами не позволяют однозначно прогнозировать интенсивность биоразложения в реальных условиях. Так, гидролизат кератина птичьего пера наиболее активно утилизируется тест-культурами плесневых грибов по сравнению с рядом других наполнителей как в

чистом виде, так и в композиции с ПЭНП. В ре-**VCЛОВИЯХ** испытания композиция альных ПЭНП-перо оказалась наименее подверженной биокоррозии, несмотря на относительно быструю и значительную потерю массы. После экспонирования в грунте в течение 20 месяцев было установлено полное отсутствие следов биообрастания. Причиной этого, видимо, является высокая растворимость низкомолекулярных олигопептидов. Весьма привлекательные для микроорганизмов стебли масличного льна и полова пшеницы тоже обладают значительной растворимой долей, которая намного медленнее диффундирует из смесевых образцов с ПЭНП по сравнению с гидролизатом пера. Создаются благоприятные условия для закрепления микромицет на поверхности и проникновения в объем образцов. Наименее привлекательные для тест-культур добавки – крахмал, древесная мука и целлюлоза с малой растворимой долей, в реальных условиях активно подвергаются деструкции. Причем наиболее активное обрастание микромицетами наблюдается на композициях с крахмалом и древесной мукой, которые медленнее других композиций снижают массу в течение выдержки в грунте.

Обнаружено, что наличие белковой составляющей в природном наполнителе относится к важному фактору, ускоряющему биодеструкцию. Этот факт был отмечен на примере композиций ПЭНП с сеном, лузгой подсолнечника, кожурой банана, кострой масличного льна.

Помимо химического состава природных добавок значительную роль играет масштабный фактор, индекс формы-фракции, учитывающий несимметричность частиц наполнителя и весовую долю крупной фракции. Чем выше отношение усредненных значений длины к диаметру частиц L: D и больше доля крупной фракции, тем активней протекает процесс биодеструкции.

Компатибилизатор ускоряет биоразложение за счет улучшения совместимости компонентов и увеличения поверхности раздела фаз.

Сделан вывод о том, что величина потери массы испытуемых образцов не является универсальным критерием степени биодеструкции, показан ее интегральный характер.

Основная часть приводимых данных в работе получена в идентичных условиях для возможности количественной сравнительной оценки способности к биодеструкции различных композиций на основе полиолефинов. Однако следует подчеркнуть, что приведенные автором заключения в полной мере справедливы лишь для полимерных систем, использованных в настоящей работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bledzki A.K., Fink H.-P. // Prog. Polym. Sci. 2012. V. 37. № 11. P. 1552.
- 2. Faruk O., Bledzki A.K., Fink H.-P., Sain M. // Macromolec. Mater. Eng. 2014. V. 299. № 1. P. 9.
- Shah A.A., Hasan F., Hameed A., Ahmed S. // Biotechnol. Adv. 2008. V. 26. P. 246.
- 4. Kawai F. // Biochem. Eng. 1995. V. 52. P. 151.
- 5. *Rudnik E., Briassoulis D.* // J. Polym. Environment. 2011. V. 19. № 1. P. 18.
- Ammala A., Batemana S., Deana K., Petinakisa E., Sangwana P., Wonga S., Yuana Q., Yua L., Patrickb C., Leong K.H. // Progr. Polym. Sci. 2011. V. 36. № 8. P. 1015.
- 7. Brebu M. // Polymers. 2020. V. 12. № 1. P. 166.
- Poletto M., Dettenborn J., Zeni M., Zattera A.J. // Waste Manag. 2011. V. 31. № 4. P. 779.
- 9. Arbelaiz A., Ferna'ndez B., Cantero G. // Composites A. 2005. V. 36. № 12. P. 1637.
- Makio H., Fujita T. // 14 Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress. Singapore? 2012. P. 760.
- 11. *Karian H.G.* // Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites. 2003. P. 576.
- 12. Arkatkar A., Arutchelvi J., Sudhakar M., Bhaduri S., Parasu Veera Uppara, Mukesh Doble // The Open Environmental Eng. 2009. V. 2. № 1. P. 68.
- Bazunova M.V., Khlobystova E.S., Vasyukova A.S., Kulish E.I., Zakharov V.P., Fakhretdinov R.K., Galiev L.R. // Vestnik Bashkirskogo Universiteta. 2018. V. 23. № 1. P. 56.
- 14. *Nayak Sanjay K.* // Int. J. Plast. Technol. V. 13. № 1. P. 47.
- 15. AlMaadeed M.A., Nógellová Z., Mičušík M., Novák I., Krupa I. // Mater. Des. 2014. V. 53. P. 29.
- Moreno D.D.P., Saron C. // Compos. Struct. 2017. V. 176. P. 1152.
- 17. *Araújo J.R., Waldman W.R., De Paoli M.A.* // Polym. Degrad. Stab. 2008. V. 93. № 10. P. 1770.
- 18. *Blom H.P., Teh J.W., Bremner T., Rudin A.J.* // Polymer. 1998. № 39. P. 4011.
- 19. *Youssef A.M., Hasanin M.S., Abd El-Aziz M.E., Darwesh O.M.* // Heliyon. 2019. V. 5. № 3. e01332.
- Kirsh I.A., Beznaeva O.V., Bannikova O.A., Romanova (Budaeva) V.A., Barulya I.V. // Int. J. Adv. Biotechnol. Res. 2019. V. 10. № 2. P. 15.
- 21. *Barton-Pudlik J., Czaja K., Grzymek M., Lipok J. //* Int. Biodeterioration Biodegradation. 2017. V. 118. P. 10.
- 22. Orhan Yüksel, Hrenović Jasna, Büyükgüngör Hanife // Acta Chim. Slov. 2004. № 51. P. 579.
- 23. *Gautam N., Kaur I.* // J. Environment. Chem. Ecotoxicol. 2013. V. 5. № 6. P. 147.
- 24. Zahra S., Abbas S.S., Mahsa M.T., Mohsen N. // Waste Management. 2010. V. 30. № 3. P. 396.
- 25. *Quitadamo A., Massardier V., Valente M. //* Int. J. Polym. Sci. 2019. V. 2019. P. 9.
- Siracusa V., Karpova S.G., Olkhov A.A., Iordanskii A.L., Zhulkina A., Kosenko R.Yu. // Eur. Polym. J. 2017. V. 91. P. 149.

- Lv S., Gu J., Tan H. // J. Appl. Polym. Sci. 2017. V. 134. № 16. P. 1.
- Dikobe D.G., Luyt A.S. // Thermochim. Acta. 2017. V. 654. P. 40.
- 29. Trache D., Hussin M.H., Chuin C.T.H., Sabar S., Fazita M.R.N., Taiwo O.F.A., Haafiz M.K.M. // Int. J. Biol. Macromol. 2016. V. 93. P. 789.
- Rogovina S.Z., Aleksanyan K.V., Prut E.V., Gorenberg A.Ya. // Eur. Polym. J. 2013. V. 49. № 1. P. 194.
- Кузина С.И., Шилова И.А., Иванов В.Ф., Михайлов А.И. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 9. С. 70.
- 32. *Масталыгина Е.Е.* Дис. ... канд. хим. наук М.: ИБХФ РАН, 2016.
- Mastalygina E.E., Popov A.A., Kolesnikova N.N., Karpova S.G. // Int. J. Plastics Technol. 2015. V. 19. № 1. P. 68.
- 34. *Луканина Ю.К.* Дис. ... канд. хим. наук М: ИБХФ РАН, 2011.
- 35. Lukanina Yu.K., Kolesnikova N.N., Khvatov A.V., Likhachev A.N., Popov A.A. // J. Balkan Tribological Association. 2012. V. 18. № 1. P. 142.
- 36. *Popov A.A., Zykova A.K., Mastalygina E.E.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. № 3. P. 533.
- 37. Pantyukhov P.V., Kolesnikova N.N., Popov A.A. // Polym. Compos. 2014. V. 37. № 5. P. 1461.
- Zykova A.K., Pantyukhov P.V., Popov A.A. // Polym. Eng. Sci. 2017. V. 57. № 7. P. 756.
- 39. *Сычугова О.В.* Дис. ... канд. хим. наук М: ИБХФ РАН, 2004.
- 40. Сычугова О.В., Колесникова Н.Н., Лихачев А.Н., Попов А.А. // Пласт. массы. 2004. № 9. С. 29.
- Tshmel E., Vettegren V., Zolotarev V. // J. Macromol. Sci. B. 1982. V. 21. № 2. P. 243.
- 42. Попов А.А., Заиков Г.Е. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 244. № 5. С. 1178.
- 43. Popov A.A., Zaikov G.E. // J. Macromol. Sci. C. 1987.
 V. 27 № 3–4. P. 343.
- 44. Леднева О.А., Попов А.А., Заиков Г.Е. // Высокомолек соед. Б. 1990. Т. 32. № 10. С. 785.

- 45. *Леднева О.А., Попов А.А. //* Хим. физика. 2002. Т. 21. № 6. С. 37.
- 46. *Крисюк Б.Э., Попов А.А., Заиков Г.Е.* // Высокомолек соед. А.1980. Т. 22. № 2. С. 329.
- 47. *Подзорова М.В., Тертышная Ю.В. //* Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № 6. С. 737.
- 48. Подзорова М.В., Тертышная Ю.В., Попов А.А. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. № 8. С. 9.
- 49. Mastalygina E.E., Varyan I.A., Kolesnikova N.N., Gonzalez M.I.C., Popov A.A. // Polymers. 2020. V. 12. № 2. P. 437.
- Rogovina S.Z., Prut E.V., Aleksanyan K.V., Krasheninnikov V.G., Perepelitsyna E.V., Shashkin D.P., Ivanushkina N.E., Berlin A.A. // J. Appl. Polym. Sci. 2019. V. 136. № 22. P. 277.
- Rogovina S.Z., Aleksanyan K.V., Vladimirov L.V., Prut E.V., Berlin A.A. // Dokl. Phys. Chem. 2015. V. 465. P. 270.
- 52. *Пантюхов П.В.* Дис. ... канд. хим. наук М: ИБХФ РАН, 2013.
- 53. Pantyukhov P.V., Popov A.A., Kolesnikova N.N. // Polym. Compos. 2016. V. 37. № 5. P. 1461.
- Zykova A.K., Pantyukhov P.V., Kolesnikova N.N., Monakhova T.V., Popov A.A. // J. Polymers Environment. 2018. V. 26. № 4. P. 1343.
- Mastalygina E.E., Pantyukhov P.V., Popov A.A. // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2018. V. 369.
- 56. Pantyukhov P.V., Monakhova T.V., Popov A.A., Zykova A.K. // Proc. AIP Conf. 2016. V. 1736.
- Sanjay K. Chattopadhyay, Sanjay Singh, Nilay Pramanik, Niyogi U.K., Khandal R.K., Ramagopal Uppaluri, Aloke K. Ghoshal // J. Appl. Polym. Sci. 2011. V. 121. № 4. P. 2226.
- Datta D., Halder G. // J. Polymers Environment. 2019. V. 27. P. 710.
- Kh. Mumtahenah Siddiquee, Dr. Md. Maksud Helali, Dr. Md. Abdul Gafur, Soma Chakraborty // Am. J. Eng. Res. 2014. V. 3. № 1. P. 200.
- Nayak Sanjay K. // Int. J. Plast. Technol. 2009. V. 13. № 1. P. 47.