

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт биохимической физики  
им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

---

На правах рукописи

МАСТАЛЫГИНА ЕЛЕНА ЕВГЕНЬЕВНА

**СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И БИОРАЗЛАГАЕМОСТЬ ТРОЙНЫХ  
КОМПОЗИЦИЙ – ПОЛИПРОПИЛЕН, ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОЙ  
ПЛОТНОСТИ И ПРИРОДНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ**

02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения»

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор  
Попов Анатолий Анатольевич

Москва – 2015

## ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
.	
<b>ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ И ИХ СМЕСЕЙ С НАПОЛНЕНИЕМ КОМПОНЕНТАМИ, ИНИЦИИРУЮЩИМИ БИОРАЗЛОЖЕНИЕ.....</b>	<b>11</b>
1.1. СМЕСИ ПОЛИОЛЕФИНОВ.....	11
1.1.1. Изотактический полипропилен и полиэтилен низкой плотности.....	12
1.1.2. Термодинамика смешения полипропилена и полиэтилена.....	17
1.1.3. Структура и свойства смесей полипропилена и полиэтилена.....	20
1.2. БИОЛОГИЧЕСКИ РАЗЛАГАЕМЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ПОЛИОЛЕФИНОВ И ПРИРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ.....	24
1.2.1. Биоразлагаемые полимерные композиционные материалы.....	24
1.2.2. Механизм биоразложения композиционных материалов на основе смесей полиолефинов.....	27
1.2.3. Структура и свойства композиций на основе полиолефинов и природных наполнителей.....	30
1.2.4. Методы исследования способности материалов к деградации в условиях окружающей среды.....	32
<b>ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.....</b>	<b>36</b>
2.1. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	36
2.2. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИЙ.....	40
2.3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	44
2.3.1. Анализ молекулярно-массовых параметров.....	44
2.3.2. Определение реологических характеристик.....	44
2.3.3. Ультрафиолетовая спектроскопия (УФ).....	46
2.3.4. Инфракрасная спектроскопия (ИК).....	46
2.3.5. Термогравиметрический анализ (ТГА).....	47
2.3.6. Оптическая микроскопия.....	47
2.3.7. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).....	47
2.3.8. Рентгеноструктурный анализ (РСА).....	48
2.3.9. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (метод парамагнитного зонда) (ЭПР).....	49
2.3.10. Метод термического окисления.....	49
2.3.11. Определение объемной плотности наполнителей.....	50
2.3.12. Определение доли растворимой в воде фракции наполнителей.....	50
2.3.13. Метод водопоглощения.....	51
2.3.14. Определение краевого угла смачивания.....	51

2.3.15. Метод определения плотности.....	51
2.3.16. Исследование деформационно-прочностных характеристик.....	52
2.3.17. Микробиологические испытания наполнителей.....	53
2.3.18. Микробиологические испытания материалов.....	54
2.3.19. Почвенный тест материалов в стационарных условиях (лабораторные испытания).....	55
2.3.20. Почвенный тест материалов в природных условиях (натурные испытания).....	56
<b>ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....</b>	<b>57</b>
<b>3.1. ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОНЕНТОВ КОМПОЗИЦИЙ.....</b>	<b>57</b>
3.1.1. Структура и свойства исходных компонентов.....	57
3.1.2. Химический состав наполнителей композиций.....	62
3.1.3. Биоразлагаемость наполнителей композиций.....	68
<b>3.2. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ ИЗОТАКТИЧЕСКИЙ ПОЛИПРОПИЛЕН / ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ И ИЗОТАКТИЧЕСКИЙ ПОЛИПРОПИЛЕН / ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ / ПРИРОДНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ.....</b>	<b>73</b>
3.2.1. Исследование структуры и теплофизических свойств полимерной матрицы методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) .....	74
3.2.2. Исследование кристаллической структуры полимерной матрицы методом рентгеноструктурного анализа (РСА) .....	83
3.2.3. Изучение динамических свойств аморфной фазы полимерной матрицы методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) .....	88
3.2.4. Исследование физико-химических свойств композиций.....	94
3.2.5. Определение деформационно-прочностных характеристик композиций.....	101
<b>3.3. СПОСОБНОСТЬ К БИОРАЗЛОЖЕНИЮ КОМПОЗИЦИЙ ИЗОТАКТИЧЕСКИЙ ПОЛИПРОПИЛЕН / ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ / ПРИРОДНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ .....</b>	<b>106</b>
3.3.1. Микробиологические испытания композиций.....	106
3.3.2. Почвенный тест в стационарных условиях (лабораторные испытания).....	113
3.3.2.1. Исследование композиций ПЭНП/наполнитель.....	113
3.3.2.2. Исследование композиций иПП/ПЭНП/целлюлоза.....	117
3.3.2.3. Исследование композиций иПП/ПЭНП/лён и иПП/ПЭНП/пшеница.....	127
3.3.3. Почвенный тест в природных условиях (натурные испытания).....	132
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>136</b>
<b>ВЫВОДЫ.....</b>	<b>140</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>142</b>

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ**

ВКТР – верхняя критическая температура растворения

ГПХ – гелепроникающая хроматография

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ИК – инфракрасный

ЛПЭНП – линейный полиэтилен низкой плотности

НКТР – нижняя критическая температура растворения

иПП – изотактический полипропилен

ПП – полипропилен

ПТР – показатель текучести расплава

ПЭ – полиэтилен

ПЭВП – полиэтилен высокой плотности

ПЭНП – полиэтилен низкой плотности

РСА – рентгеноструктурный анализ

ТГА – термогравиметрический анализ

УФ – ультрафиолет

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

## ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день остро стоит вопрос о накоплении в окружающей среде отходов синтетических полимеров, обладающих исключительной стойкостью к физико-химическому и биологическому разложению. Одним из перспективных направлений решения этой экологической проблемы является разработка биоразлагаемых полимерных материалов, основными классами которых являются алифатические полиэфиры, синтезированные из возобновляемого растительного сырья методами биотехнологии; алифатические полиэфиры из нефтехимического сырья; природные полимеры; композиционные материалы. Однако технологические трудности получения биосинтезируемых полиэфиров выражаются в их высокой стоимости, а материалы на основе природных полимеров имеют гораздо более низкие эксплуатационные свойства по сравнению с традиционными пластмассами.

Введение в синтетические полимеры добавок, инициирующих биоразложение, позволяет, минуя дорогостоящую стадию синтеза, создавать новые материалы с повышенной способностью к биоразложению после выхода из эксплуатации. При этом, синтетический полимер, входящий в состав композита, обуславливает необходимые эксплуатационные свойства и возможность вторичной переработки материалов.

В направлении создания биоразлагаемых полимерных композиций ведутся интенсивные исследования во всем мире. В настоящее время для активации разложения вышедших из эксплуатации полимеров наиболее часто используют оксо-добавки – соединения переходных металлов, инициирующие фотоокислительную деструкцию материала под действием солнечного света, что редко реализуется на практике. Также известен ряд композиций традиционных полимеров с добавлением биосинтезируемых полигидроксиалканоатов или полилактида, имеющих способность к биодegradации только в особых условиях компостирования. Введение в полимеры наполнителей природного происхождения позволяет, с одной стороны, частично заменить невозобновляемое нефтехимическое сырье на возобновляемое, а с другой – снизить стоимость продукции благодаря использованию отходов различных производств.

Высокая способность к ассимиляции наполнителей растительного и животного происхождения микроорганизмами определяет интенсификацию их развития на полимерных материалах. В то же время, дисперсные частицы наполнителя в полимерной матрице выполняют роль не только биодеструкторов, но и модификаторов структуры полимера. Наполнение полимера природными компонентами повышает межфазную границу контакта, через которую в полимер могут проникать влага и агрессивные химические вещества.

Огромные масштабы промышленного производства и широкий спектр применения полиолефинов, в частности, для изготовления изделий с коротким жизненным циклом, обуславливают актуальность создания биоразлагаемых материалов на их основе. Использование

для создания биоразлагаемых композиций смесевой полимерной матрицы на основе полипропилена и полиэтилена низкой плотности в различных соотношениях даёт возможность, путем изменения морфологии, регулировать не только эксплуатационные свойства, но и скорость деградации материалов. Помимо этого, существует необходимость вторичного использования полиолефинов. Для избежания дорогостоящего и технически трудного разделения различных полиолефинов, вышедших из эксплуатации, в первую очередь, полипропилена и полиэтилена, целесообразно содавать и использовать их смеси. Проблема вторичного использования полиолефинов является дополнительным стимулом исследований такого рода композиций.

Процесс биоразложения композиционных полимерных материалов в окружающей среде зависит от множества факторов и в литературе изучен лишь фрагментарно. Перед автором настоящей работы стояла задача выяснить роль химического состава и структурных факторов в способности к биоразложению композиционных полимерных материалов.

**Целью настоящей работы** являлось установление закономерностей влияния надмолекулярной организации на свойства и способность к биоразложению смесевых композиций полиолефинов – изотактического полипропилена (иПП) и полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), наполненных природными компонентами.

Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Создание новых композиционных материалов на основе смесей полиолефинов – изотактического полипропилена и полиэтилена низкой плотности, с наполнителями растительного и животного происхождения;
2. Выявление закономерностей взаимного влияния иПП и ПЭНП на фазовую структуру, физико-химические, динамические и механические свойства смесевых композиций различного состава;
3. Установление влияния природы и размерных параметров частиц наполнителя на структуру и свойства композиций на основе смесей иПП и ПЭНП, включая биоразложение;
4. Изучение динамики изменения структуры и свойств в процессе биоразложения материалов в модельных и природных условиях;
5. Установление закономерностей биodeградации разрабатываемых материалов и выявление факторов, определяющих биоразложение;
6. Разработка принципов управления способностью к биоразложению композиционных полимерных материалов путем варьирования надмолекулярной организации смесей полимеров.

Поставленные в работе задачи решали традиционными и современными **методами исследования** с привлечением широкого спектра оборудования лаборатории физико-химии композиций синтетических и природных полимеров и центра коллективного пользования ИБХФ РАН, отдела полимерных и композиционных материалов ИХФ РАН, кафедры химии и

технологии переработки пластмасс и полимерных композитов МИТХТ им. М.В. Ломоносова, а также лаборатории катализа полимеризационных процессов ИПХФ РАН. Микологические испытания проводили на базе кафедры микологии и альгологии МГУ им. М.В. Ломоносова.

Фазовую структуру и теплофизические параметры полимерных систем исследовали методами дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа. Структурно-динамические свойства аморфных областей изучали с привлечением метода спектроскопии электронного парамагнитного резонанса. Также определяли термическую устойчивость, плотность, смачиваемость, степень водопоглощения и другие характеристики разработанных материалов. Определение деформационно-прочностных свойств проводили на разрывной машине.

Способность полученных материалов к деградации исследовалась с привлечением следующих методик:

1. Твердофазное термоокисление кислородом воздуха;
2. Микробиологические испытания с использованием чистых культур плесневых грибов;
3. Почвенный тест в стационарных условиях (лабораторные испытания);
4. Почвенный тест в природных условиях (натурные испытания).

Величина деструкции материалов контролировалась по интенсивности прироста биомассы микроорганизмов, изменению массы, внешнего вида и химического состава образцов с привлечением методов оптической микроскопии и инфракрасной спектроскопии.

**Научная новизна.** В работе предложен новый альтернативный подход к регулированию интенсивности биоразложения наполненных полимерных композиций, заключающийся в изменении надмолекулярной структуры при варьировании состава полимерной матрицы на основе смесей полиолефинов – ПП и ПЭ. По результатам анализа зависимости свойств композиций от их состава получена диаграмма фазового состояния системы полипропилен/полиэтилен низкой плотности.

Впервые проведено детальное исследование взаимного влияния ПП и ПЭ на структуру и свойства наполненных композиций на основе смесей ПП/ПЭ в широком диапазоне составов. Установлены области составов, характеризующиеся метастабильной фазовой структурой и аномальными свойствами. Показано, что ПЭ препятствует кристаллизации ПП в свойственном ему температурном диапазоне как в наполненных, так и в ненаполненных композициях при содержании ПП в матрице менее 40 мас%. Установлено, что добавление как ПЭ, так и дисперсного наполнителя приводит к увеличению совершенства структуры кристаллитов ПП.

В работе впервые установлена корреляция между структурными особенностями композиций ПП/ПЭ/наполнитель и их способностью к биологическому разложению.

Проанализирован вклад различных факторов физико-химической и биологической природы на процесс потери массы при экспонировании материалов в почвенном грунте.

Проведена оценка влияния природы и размерных параметров частиц наполнителя на структуру и свойства материалов на основе смесей ПП и ПЭ. Определено критическое содержание наполнителя в аморфных областях полимерных материалов, выше которого происходит агломерация частиц, приводящая к увеличению миграции из материала низкомолекулярных компонентов и гидролизованных фрагментов наполнителя, и, как следствие, снижение биоразлагаемого эффекта.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** По результатам проведенных исследований выявлены закономерности влияния фазовой структуры систем частично совместимых полимеров (ПП и ПЭ) на способность к биологическому и небιологическому разложению композиционных материалов на их основе.

Впервые предложены составы композиционных материалов на основе смесей полиолефинов и природных наполнителей (порошковая целлюлоза, стебли масличного льна, полова озимой пшеницы, древесная мука, кукурузный крахмал, гидролизат кератина пера), характеризующиеся оптимальными эксплуатационными свойствами и высокой способностью к биодеструкции под действием факторов окружающей среды.

**Основные положения, выносимые на защиту.**

1. Разработаны принципы управления способностью к биоразложению наполненных полимерных композиций путем изменения надмолекулярной структуры смесевой полимерной матрицы на основе изотактического полипропилена и полиэтилена низкой плотности. Метастабильное состояние полимерной смесевой матрицы способствует более интенсивному развитию микроорганизмов на материале.

2. Установлена способность полиэтилена низкой плотности при его малом содержании повышать степень совершенства кристаллической структуры изотактического полипропилена, а при высоком – препятствовать кристаллизации полипропилена как в наполненных, так в ненаполненных композициях.

3. На основании полученных в работе результатов построена диаграмма фазового состояния смесевых композиций изотактического полипропилена и полиэтилена низкой плотности, в соответствии с которой определены диапазоны частичной растворимости, а также области метастабильного состояния и расслоения полимеров.

4. Выявлены факторы, определяющие изменение массы материалов при экспонировании в грунте: критическое содержание наполнителя в аморфной фазе полимера, доля вымываемой фракции наполнителя, прирост биомассы, окислительная деструкция полимеров, сезонные температурные колебания.



5. Обнаружена различная морфология развития мицелиальных грибов, определяемая составом полимерной матрицы наполненных композиций: при преимущественном содержании полиэтилена происходит разрастание субстратного мицелия, полипропилена – воздушного мицелия.

**Личный вклад** диссертанта состоял в проведении исследований, обработке и анализе полученных данных, формулировании положений и выводов, а также подготовке статей к опубликованию. Достоверность результатов, полученных в работе, достигалась применением комплекса современных методов исследования, а также многократной повторностью испытаний. Все исследования проводились автором лично или при непосредственном его участии в подготовке и проведении экспериментов. Материалы диссертации доложены автором в виде устных и стендовых докладов на конференциях, симпозиумах, конгрессах.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на следующих основных конференциях: **1.** Первом международном конгрессе «Экологическая, продовольственная и медицинская безопасность человечества», Москва, 2011. **2.** Международной конференции «Биология - наука XXI века», Москва, 2012. **3.** XXX Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике, Московская область, 2012. **4.** Всероссийской молодежной научной школе «Химия и технология полимерных и композиционных материалов», Москва, 2012. **5.** XII Ежегодной международной молодежной конференции ИБХФ РАН-ВУЗы «Биохимическая физика», Москва, 2012. **6.** XXV Международной зимней молодежной научной школе «Перспективные направления физико-химической биологии и биотехнологии», Москва, 2013. **7.** VII Московском международном конгрессе «Биотехнология. Состояние и перспективы развития», Москва, 2013. **8.** XXXI Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике, Московская область, 2013. **9.** VI Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2014», Москва, 2014. **10.** Междисциплинарном научном форуме «Moscow Science Week 2014», Москва, 2014. **11.** XV International Scientific Conference High-Tech in Chemical Engineering – 2014, Звенигород, 2014. **12.** XXVI Симпозиуме «Современная химическая физика», Туапсе, 2014. **13.** XIV Ежегодной международной молодежной конференции ИБХФ РАН-ВУЗы «Биохимическая физика», Москва, 2014. **14.** VIII Moscow International Congress «Biotechnology: State of the Art and Prospects of Development», Москва, 2015. **15.** Международной конференции «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций», Томск, 2015.

Проект «Биоразлагаемые композиционные материалы на основе синтетических и природных полимеров» был удостоен золотой медали по итогам конкурса инноваций IV Международного форума «EXROPRIORITY'2012» в номинации «Современные материалы и технологии их создания».

**Публикации.** По материалам диссертации опубликована 31 печатная работа: 7 статей в российских и зарубежных журналах (6 статей входят в перечень журналов, рекомендованных ВАК), 24 публикации тезисов в сборниках трудов научных конференций.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 158 страницах, содержит 63 рисунка, 13 таблиц. Работа состоит из введения, 3 глав, заключения, выводов и списка литературы, включающего 229 наименований.

# ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ И ИХ СМЕСЕЙ С НАПОЛНЕНИЕМ КОМПОНЕНТАМИ, ИНИЦИИРУЮЩИМИ БИОРАЗЛОЖЕНИЕ

## 1.1. СМЕСИ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Пластические массы на основе синтетических полимеров на сегодняшний день имеют широкое применение в различных отраслях промышленности. Несмотря на то, что первая пластмасса – целлулоид, была получена всего 150 лет назад, а многотоннажное производство пластмасс началось приблизительно 50 лет назад, в течение всего периода переработки этого материала наблюдается устойчивый рост его производства и потребления [1]. Стабильный рост темпов производства пластических масс во многом обусловлен высокой технологичностью процесса изготовления изделий из синтетических полимеров, а также относительно низкой себестоимостью сырьевых материалов для их получения.

Лидирующее место среди индустриально выпускаемых крупнотоннажных полимеров принадлежит полиолефинам. В 21 веке мировое производство полиолефинов достигло 100 миллионов тонн в год, что составляет более 50% объема всех используемых термопластов [2]. Прежде всего, такая популярность полиолефинов обусловлена их низкой себестоимостью, химической инертностью и прекрасными барьерными свойствами.

В качестве полимерной основы для биоразлагаемых полимерных композиций в работе использованы смеси наиболее распространенных крупнотоннажных полиолефинов – изотактического полипропилена (иПП) и полиэтилена низкой плотности (ПЭНП). Модификация исследуемых полиолефинов путем их физического смешивания представляется наиболее простым и низко затратным способом создания новых материалов. Согласно ряду исследований, добавление небольших количеств ПЭ к ПП способно повысить морозостойкость [3], ударную вязкость [4, 5] и устойчивость к окислению [6] последнего. В свою очередь, добавление ПП к ПЭ позволяет увеличить механическую прочность и жесткость композиции [7], а также устойчивость к действию высоких температур [8]. Ещё одно преимущество смешения полиолефинов – это улучшенная микросотовая пена на основе смесей ПП и ПЭ [9].

В настоящей работе показано, что компаундирование иПП и ПЭНП в различных соотношениях позволит за счет изменения морфологии композитов не только направленно регулировать структуру и эксплуатационные свойства материалов на их основе, но и создавать материалы с повышенной способностью к биоразложению в условиях окружающей среды.

Кроме того, важным практическим аспектом исследования состава и структуры смесей ПЭ/ПП является то, что они представляют собой один из видов сырья для вторичной переработки полимерных материалов [10]. Как известно, разделение ПП и ПЭ в твердых бытовых отходах представляет огромную трудность на сегодняшний день вследствие их сходных плотностей [11]. Поэтому активно развивается направление рециклинга полиолефиновых отходов путем их преобразования в смеси, называемые «полимерным миксом» или «легкой фракцией». Изучение структуры смесевых композиций ПП/ПЭ позволит расширить использование продуктов их вторичной переработки, что также обуславливает важность исследования с экологической точки зрения.

### 1.1.1. Изотактический полипропилен и полиэтилен низкой плотности

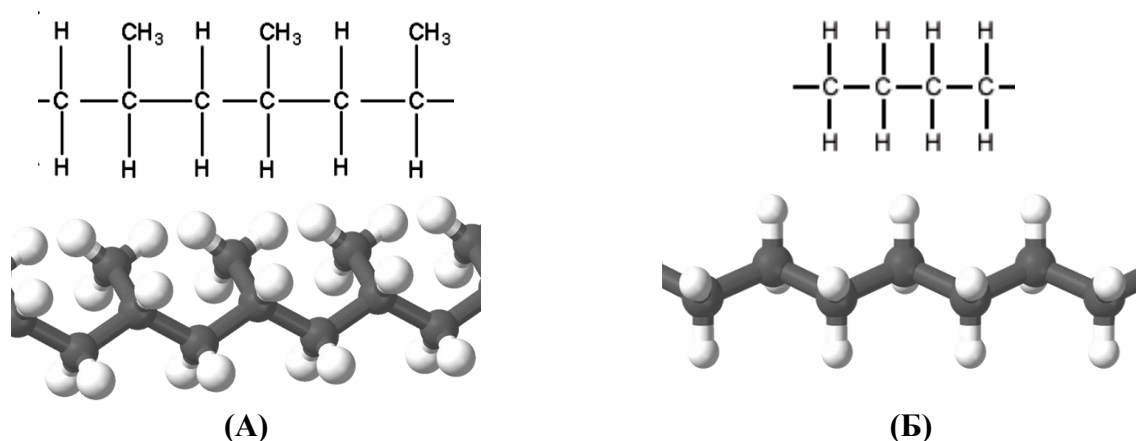
Строение макромолекул полиолефинов и характер их взаимной укладки в конденсированном состоянии в значительной степени влияет на макроскопические свойства материалов на основе гомополимеров и их смесей. Поэтому анализ морфологии и фазовой структуры изотактического полипропилена и полиэтилена низкой плотности, смеси которых исследуются в работе, имеет немаловажное значение в рамках данного исследования. Выделяют четыре уровня морфологии полимеров: химическое строение макромолекул (первичный уровень), строение элементарной кристаллической ячейки (вторичный уровень), ламеллярная структура (третичный уровень), и кристаллические агрегаты или надмолекулярные структуры (четвертичный уровень) [12]. Причем модификация морфологии полимеров с целью придания им требуемых свойств может иметь место на всех четырех уровнях структурной иерархии.

Полипропилен (ПП) получают полимеризацией пропилена в присутствии металлокомплексных катализаторов, например, катализаторов Циглера-Натта (смесь  $TiCl_4$  и  $AlR_3$ ). Макромолекула ПП представляет собой углеводородную цепь с боковыми метильными группами (**рисунок 1. А**) [13]. Первичный уровень морфологии ПП определяется типом полимеризационных реакций и применяемым катализатором при его получении. Третичный атом углерода мономерного звена – асимметрический. В зависимости от регулярности в конфигурации макромолекул ПП (тактичности) различают три основных типа молекулярной структуры ПП: изотактический (иПП), синдиотактический (сПП) и атактический (аПП) [3].

В настоящей работе исследованы композиты на основе изотактического полипропилена (иПП), который сравним по своим эксплуатационным свойствам с синдиотактическим и намного превосходит атактический полипропилены [14]. Изотактический ПП характеризуется наличием только одного типа асимметрического атома углерода –  $l$  или  $d$ , то есть наличием метильных групп, расположенных по одну сторону от воображаемой плоскости главной цепи, и

представляет собой регулярно построенные цепи вдоль винтовой оси (спирали 3/1) (**Рисунок 1. А**) [15]. В последние годы изотактический полипропилен стал в большей степени доступен благодаря использованию металлоценовых катализаторов, имея более важное практическое значение по сравнению с другими типами полипропиленов [16].

Полиэтилен (ПЭ) представляет собой линейный полимер, в основной цепи которого соседние связи С—С находятся под валентным углом  $109.5^\circ$ , а расстояние С—С равно  $1.54\text{Å}$ . Как правило, в растворе или расплаве полиэтилен находится в минимальной по энергии транс-конформации, образуя плоский зигзаг (**рисунок 1. Б**) [17].



**Рисунок 1.** Первичный уровень макромолекулярной структуры: **А** – изотактического полипропилена; **Б** – полиэтилена

На структуру, а также физические и химические свойства ПЭ в значительной степени влияет степень разветвленности его молекулярных цепей [18]. В настоящей работе исследованы композиты на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), содержащего боковые углеводородные цепи  $C_1$ — $C_4$ . ПЭНП синтезируют без использования катализаторов Циглера-Натта или хромовых комплексов как другие полиэтилены, что выражается в его более низкой стоимости и возможности применения для изготовления изделий, контактирующих с пищевыми продуктами [19]. Кроме того, ПЭНП не имеет ограничений в переработке, что обуславливает его универсальность при разработке композиционных материалов на его основе.

Вторичный уровень морфологии иПП и ПЭНП определяется типом и параметрами кристаллической решетки, а также размерами кристаллитов полимеров. Согласно литературным данным иПП является полиморфным полимером и может существовать как минимум в трех кристаллических модификациях –  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  – в зависимости от молекулярно-массовых параметров и условий кристаллизации (**таблица 1**) [20]. Во всех этих кристаллических структурах цепи иПП упакованы в решетки с левой или правой (или обеими) 3/1 спиральными конформациями, имеющими верхнее или нижнее положения метильных групп (**рисунок 1. А**) [21].

**Таблица 1.** Кристаллографические данные для изотактического полипропилена и полиэтилена, полученные с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) [20, 22]

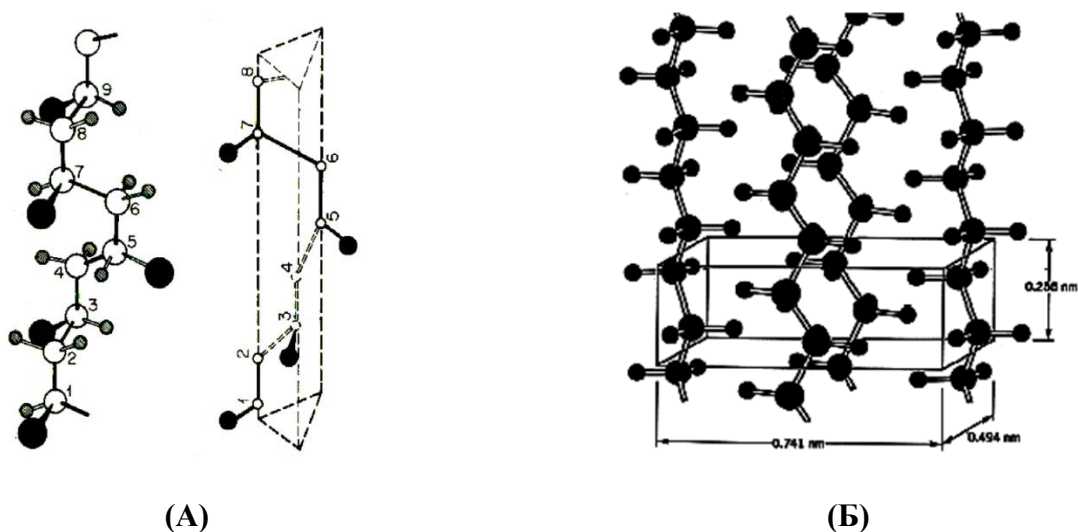
Полимер	Форма	Кристаллографическая система	Параметры кристаллической ячейки (Å)	Плоскости складывания цепей в ячейке и дифракционные углы (метод РДА) ( $2\theta$ )
иПП	$\alpha$	Моноклинная	$a = 6.65$ $b = 20.96$ $c = 6.50$ $\beta = 99.62^\circ$	(110) 14.3 (040) 17.3 (130) 18.8 (041) 21.9
	$\beta$	Гексагональная	$a = b = 11.0$ $c = 6.5$ $\beta = 120^\circ$	(200) 16.2 (201) 21.7 (111) 14.0
	$\gamma$	Орторомбическая	$a = 8.54$ $b = 9.93$ $c = 42.41$ $\beta = 80^\circ$	(008) 17.0 (117) 20.4 (202) 21.6
	Мезоморфная (смектическая)	-	-	14.9 21.6
ПЭНП	I	Орторомбическая	$a = 4.29$ $b = 4.82$ $c = 2.54$	(110) 21.7 (200) 24.2

Как правило, при охлаждении расплава иПП образуется  $\alpha$ -форма, которой соответствует моноклинная кристаллическая решетка. Для этой кристаллической формы иПП характерна сферолитная морфология [22]. Две другие кристаллические модификации иПП,  $\beta$ - и  $\gamma$ -формы, можно получить при специальных условиях кристаллизации: сдвиговых нагрузках, высоком давлении, переохлаждении расплава, наличии  $\beta$ -зародышей кристаллизации [21]. Также  $\gamma$ -модификация формируется из дефектного низкомолекулярного иПП. В отличие от  $\alpha$ -формы,  $\beta$  и  $\gamma$ -формы являются метастабильными.

В дополнение к указанным типам кристаллических структур существует закаленная форма иПП, называемая мезоморфной (смектической). Мезоморфный (смектический) иПП был впервые получен *G. Natta et al.* [23] путем закалки расплавленного иПП в ледяной воде. Согласно *G. Natta et al.* при закалке иПП нарушается порядок упаковывания макроцепей, и поэтому образуется дефектная смектическая форма. *Miller* [24] также указывал на отсутствие дальнего порядка в кристаллитах смектической формы, что по мнению *Wunderlich* [25] можно объяснить наличием структурных нарушений в кристаллитах. Позднее *Natta* и *Corradini* [26] обнаружили корреляцию в параметрах кристаллических ячеек для смектической и моноклинной форм, в связи с чем было сделано предположение, что смектические кристаллиты представляют собой мелкие и дефектные кристаллиты  $\alpha$ -формы. В некоторых работах также было обнаружено, что при

отжиге при температурах выше примерно  $80^{\circ}\text{C}$ , мезоморфная структура иПП переходит в моноклинную  $\alpha$ -форму [27, 28].

Кристаллическая фаза ПЭ может существовать в четырех основных модификациях: орторомбической, гексагональной, моноклинной или триклинной. В случае кристаллизации ПЭНП получают стабильную орторомбическую модификацию [22], при этом макромолекулы полиэтилена в кристаллите принимают конформацию плоского зигзага, а макромолекулы расположены параллельно друг другу и направлены вдоль оси элементарной ячейки (рисунок 2. Б) [29].

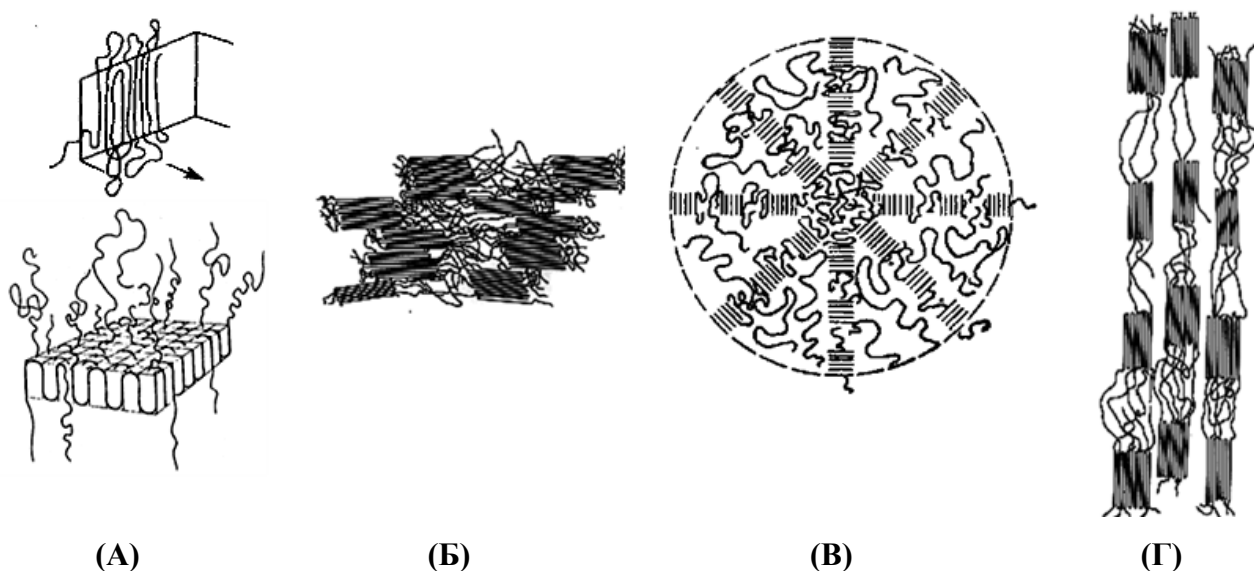


**Рисунок 2.** Расположение молекулярных цепей в кристаллической ячейке: **А** – иПП (спиральная структура с нижним положением метильных групп (черные сферы)); **Б** – ПЭ (конформация плоского зигзага)

Кристаллизация иПП и ПЭНП происходит с образованием складчатых конформаций макромолекул, которые, складываясь сами на себя, формируют пластины (ламели), являющиеся третичным уровнем морфологии полимеров (рисунок 3. А). Ламели, стремясь к уменьшению поверхностной энергии, наслаиваются друг на друга с образованием пачек (рисунок 2. Б), из кристаллической ламели выходят не вошедшие в кристалл части макромолекул – петли и длинные участки (проходные цепи) [30].

Структуры иПП и ПЭНП более высокого ранга могут варьироваться в зависимости от технологии переработки, условий кристаллизации и присутствия других химических веществ и представляют собой различные кристаллические агрегаты. При кристаллизации из расплава чаще всего образуются сферолиты (рисунок 3. В), состоящие из ламелей и обладающие симметрией относительно центра, который обычно является центром сферолитизации [21]. Ещё одной структурой более высокого ранга, наблюдаемой во всех ориентированных полимерах, являются фибриллы (рисунок 3. Г) – анизодиаметрические образования, ширина которых совпадает с

поперечными размерами кристаллитов, а длина превышает ширину на несколько порядков [31]. Для кристаллитов ПП и ПЭ характерна высокая степень дефектности, обусловленная как нарушениями регулярности, вызванными тепловым движением, так и нарушениями дальнего порядка, специфическими для полимеров: концы макромолекул, нарушения химической структуры и т. д. Переход от кристаллита к неупорядоченной области происходит не скачкообразно, а постепенно через ряд промежуточных форм упорядоченности [32].



**Рисунок 3.** Надмолекулярная структура иПП и ПЭНП: **А** – схема структуры ламели; **Б** – схема кристаллической фазы (пачки, перемежающиеся с «проходными» цепями молекул); **В** – сферолит, ориентированный в радиальных направлениях; **Г** – фибрилла, ориентированная в продольном направлении

В качестве компонентов полимерной матрицы для создания композиционных материалов, исследуемых в работе, использовались промышленно производимые изотактический полипропилен марки 01030 Каплен (ТУ 2211-015-00203521) [33], предоставленный ОАО «Газпромнефть-Московский НПЗ» (Москва), и полиэтилен низкой плотности марки 15803-020 (ГОСТ 16337) [34], предоставленный ОАО «Нефтехимсэвилен» (Казань). Основными критериями в выборе полиэтилена и полипропилена данных марок являлись универсальность областей применения и экономическая доступность. Кроме того, оценивались предполагаемые технологические и эксплуатационные характеристики выбранных полимеров. Согласно технической документации оба полимера при комнатной температуре не выделяют в окружающую среду токсичных веществ и не оказывают вредного влияния на организм человека при непосредственном контакте. Также, согласно нормативной документации, иПП и ПЭНП указанных выше марок отличаются хорошей стойкостью к термическому окислению, улучшенными технологическими свойствами и близкими реологическими характеристиками расплавов, что определяет возможность качественного смешения полимеров с получением



однородных смесевых композиций. Показатели текучести расплавов (ПТР) при 190°C и массе груза 2.16 кг иПП марки 01003 Каплен и ПЭНП марки 15803-020 составляют 2.9...3.5 г/10мин и 1.5...2.5 г/10мин согласно ТУ 2211-015-00203521 [33] и ГОСТ 16337 [34], соответственно.

### 1.1.2. Термодинамика смешения полипропилена и полиэтилена

В общем случае смешение термопластичных полимеров представляет собой сложный физико-химический процесс, происходящий под действием механических и температурных воздействий. Как следует из литературных данных, свойства бинарных смесей полимеров и возможность их совмещения нелинейно зависят от множества факторов, таких как относительное содержание полимеров, входящих в состав смеси, их реологические свойства, распределение компонентов по объему, молекулярная масса, степень дисперсности фаз, размер и форма дисперсной фазы, способность к кристаллизации, характер надмолекулярной структуры и т.д. [35].

Согласно законам термодинамики, большинство пар неполярных полимеров, которыми являются ПП и ПЭ, несовместимы. Несовместимость полимеров обусловлена, с одной стороны, их высокой молекулярной массой, что определяет крайне малую комбинаторную энтропию смешения ( $\Delta S_{см}$ ) [36]. С другой стороны, энтальпия смешения ( $\Delta H_{см}$ ) для неполярных систем является положительной величиной, поэтому свободная энергия смешения  $\Delta G_{см}$  также положительна.

Увеличение совместимости полимеров реализуется в большей степени за счёт влияния на энтальпию смешения  $\Delta H_{см}$ , чем за счёт уменьшения молекулярных масс. Экзотермический эффект при смешении полимеров ( $\Delta H_{см} < 0$ ) может быть обусловлен специфическим взаимодействием функциональных групп, входящих в состав полимеров, а также применением специальных агентов смешения – компатибилизаторов [36]. В первом случае, осуществляется подбор пары полимеров, имеющих в своём составе участки, обладающие способностью к специфическому взаимодействию (как правило, полярные группы). Однако необходимо учитывать взаимодействие с оставшимися участками макромолекул, а также расположение взаимодействующих групп и их природу.

Подход, основанный на введении компатибилизатора, как правило сополимера, который имеет термодинамическое сродство к обоим полимерам, реализуется за счёт образования более прочных связей на границе раздела фаз «полимер А – компатибилизатор» и «компатибилизатор – полимер Б». Таким образом, введение компатибилизаторов в полимерные композиции позволяет регулировать термодинамическую совместимость компонентов смеси, что в

последующем оказывает влияние на эксплуатационные, технологические и механические свойства материалов [10].

ПП и ПЭ не имеют в своем составе специфически взаимодействующих функциональных групп, а введение дополнительных агентов – компатибилизаторов не уместно с точки зрения прогнозирования комплекса свойств многокомпонентных композиций на их основе. Тем не менее, ПП и ПЭ могут быть совместимы в расплаве при  $\Delta H_{см}$ , стремящемся к нулю, т.е. при температурах выше верхней критической температуры растворения (ВКТР), а также при температурах ниже ВКТР в области предельных составов [37]. Поэтому влияние на морфологию смесей ПП/ПЭ можно оказывать, изменяя относительное количество полимеров, входящих в состав смеси.

Согласно технической документации и полученным в работе результатам исследуемые иПП и ПЭПП имеют близкие реологические свойства и степени полимеризации. Поэтому возможность совмещения ПП и ПЭ можно рассчитать с привлечением теории Флори-Хаггинса [38, 39]:

$$\frac{\Delta G_{см}}{R \cdot T} = \frac{\varphi_{ПП}}{\nu_{ПП} \cdot N_{ПП}} \cdot \ln \varphi_{ПП} + \frac{\varphi_{ПЭ}}{\nu_{ПЭ} \cdot N_{ПЭ}} \cdot \ln \varphi_{ПЭ} + \varphi_{ПП} \cdot \varphi_{ПЭ} \cdot \frac{\chi_{ПП/ПЭ}}{\nu} \quad (1),$$

где  $\Delta G_{см}$  – свободная энергия смешения ПП и ПЭ;  $R = 8.31$  Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $\nu_{ПП} = 47.7$  мл/моль и  $\nu_{ПЭ} = 30.4$  мл/моль – молярные объемы мономерных звеньев ПП и ПЭ, соответственно;  $N_{ПП} = 1090$  и  $N_{ПЭ} = 530$  – степени полимеризации ПП и ПЭ, соответственно;  $\varphi_{ПП}$  и  $\varphi_{ПЭ}$  – объемные доли ПП и ПЭ в смеси, соответственно;  $\nu$  – относительный объем (вычисляемый как  $\nu = \sqrt{\nu_{ПП} \cdot \nu_{ПЭ}} = 38.1$ );  $\chi_{ПП/ПЭ}$  – параметр совместимости (взаимной растворимости) Флори-Хаггинса.

Первые два слагаемых правой части уравнения Флори-Хаггинса учитывают параметр  $T\Delta S_{см}$ , т.е. энтропийный вклад каждого компонента в процесс смешения. Каждый из этих членов обратно пропорционален размеру или молекулярной массе компонентов. Последнее слагаемое правой части уравнения учитывает вклад  $\Delta H_{см}$  в величину  $\Delta G_{см}$ . Для компонентов смеси с большой молекулярной массой ( $N \approx 1000$ ), энтропийным фактором можно пренебречь.

Для нахождения критического параметра совместимости ( $\chi_{кр}$ ) ПП и ПЭ при критической температуре растворения ( $\Delta G_{см} = 0$ ), **формула (2)** принимает следующий вид [38]:

$$\chi_{кр} = \frac{\nu}{2} \cdot \left( \frac{1}{\sqrt{\nu_{ПП} \cdot N_{ПП}}} + \frac{1}{\sqrt{\nu_{ПЭ} \cdot N_{ПЭ}}} \right)^2 \quad (2),$$

Сравнение параметра  $\chi \cdot N$  для различных смесевых композиций со значением  $\chi_{кр} \cdot N$  позволяет оценить взаимную растворимость компонентов смеси полимеров. Согласно литературным данным [40] при  $\chi \cdot N < \chi_{ПП/ПЭ} \cdot N$  смесь является совместимой с образованием одной

фазы. При  $\chi \cdot N \approx \chi_{ПП/ПЭ} \cdot N$  наблюдается частичная совместимость полимеров, а при  $\chi \cdot N \gg \chi_{ПП/ПЭ} \cdot N$  полимеры полностью несовместимы.

Соотношение ПП/ПЭ в критической точке фазовой диаграммы ( $\varphi_{кр}$ ), рассчитанное по **формуле (3)** [41] составило ПП/ПЭ=36/64.

$$\varphi_{ПП\ кр} = \frac{1}{1 + \sqrt{(N_{ПП} \cdot v_{ПП} / N_{ПЭ} \cdot v_{ПЭ})}} \quad (3)$$

Приближенное прогнозирование взаимной растворимости ПП и ПЭ при различных температурах основано на теории регулярных растворов Гильбранда [42]:

$$\chi_{ПП/ПЭ} = \frac{v}{R \cdot T} \cdot (\delta_{ПП} - \delta_{ПЭ})^2 \quad (4),$$

где  $\delta_{ПП} = 14.3$  (мл/моль)<sup>1/2</sup> и  $\delta_{ПЭ} = 14.9$  (мл/моль)<sup>1/2</sup> – значения параметров растворимости ПП и ПЭ, соответственно, определённые *Luciani et al.* экспериментально при температуре 423 К [43]. Совмещение возможно лишь при близких значениях параметров растворимости, поскольку энтальпия смешения в этом случае будет стремиться к нулю.

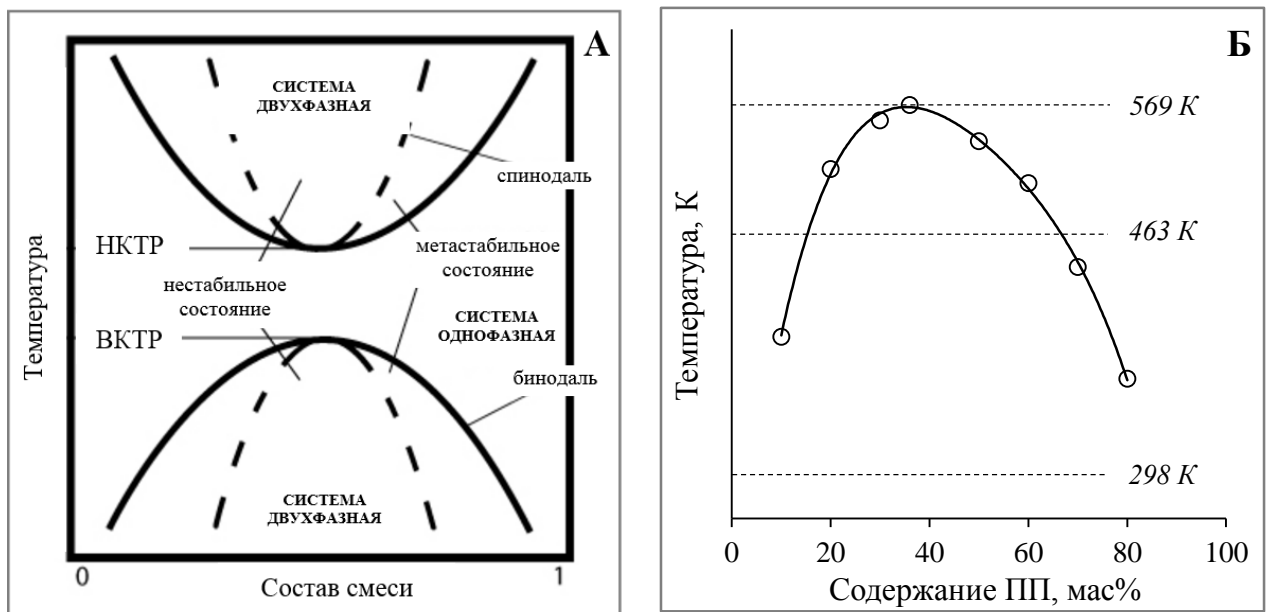
При температуре компаундирования ПП и ПЭ (190°C = 463 К)  $\chi_{ПП/ПЭ}$ , вычисленное по **формуле (4)**, составляет  $3.6 \times 10^{-3}$ , следовательно,  $\chi_{ПП/ПЭ} \cdot N \approx 1.9 \dots 3.9$ . Таким образом, при температуре смешения  $\chi \cdot N \approx \chi_{ПП/ПЭ} \cdot N$ , что говорит о частичной совместимости ПП и ПЭ, т.е. совместимости на уровне сегментов. Они характеризуются двумя разными фазовыми областями с большим межфазным слоем, граничащим с обеими фазами [41]. Возникновение широких фазовых границ, согласно теории диффузной адгезии [43], рассматривается как основной механизм создания адгезионной связи, обусловленной межмолекулярными силами взаимодействия. ВКТР смеси ПП/ПЭ при ПП/ПЭ=36/64, вычисленная согласно **формуле (4)** с учетом степеней полимеризации исследуемых полимеров, составила 569 К (296°C), что обуславливает возможность существования частично совместимых композиций при температурах ниже температуры компаундирования в областях предельных составов.

Диаграмма фазового состояния позволяет оценить термодинамическую совместимость полимеров при различных температурах и соотношениях компонентов (**рисунок 4. А**) [45]. Бинодальная кривая отвечает равенству  $\Delta G_{см} = 0$ . Ниже бинодали для фазовой диаграммы с нижней критической температурой растворения (НКТР) и выше бинодали для фазовой диаграммы с верхней критической температурой растворения (ВКТР) система является

однофазной. Спинодальная кривая соответствует равенству:  $\left( \frac{\partial^2 \Delta G_{см}}{\partial \varphi_i^2} \right)_{T,P} = 0$ . Внутри спинодали система является двухфазной, т.к. поверхностная энергия обращается в нуль или меняет знак. В этом случае системе выгодно спонтанно перейти в состояние с большим числом мелких доменов. Область между спинодалью и бинодалью соответствует метастабильному

состоянию, в котором возможно спонтанное расслаивание системы за счёт флуктуационных движений макромолекул [41].

Теоретические расчёты бинодальных точек системы ПП/ПЭ производили согласно формуле (1) при различных температурах и соотношениях компонентов. Бинодальная кривая приведена на рисунке 4. Б. Согласно полученной кривой можно предположить о совместимости полимеров при содержании ПП менее 20 и более 50 мас% при температуре компаундирования. При температуре эксплуатации существует вероятность частичной совместимости исследуемых ПП и ПЭ в области предельных составов, при малом содержании одного из полимеров.

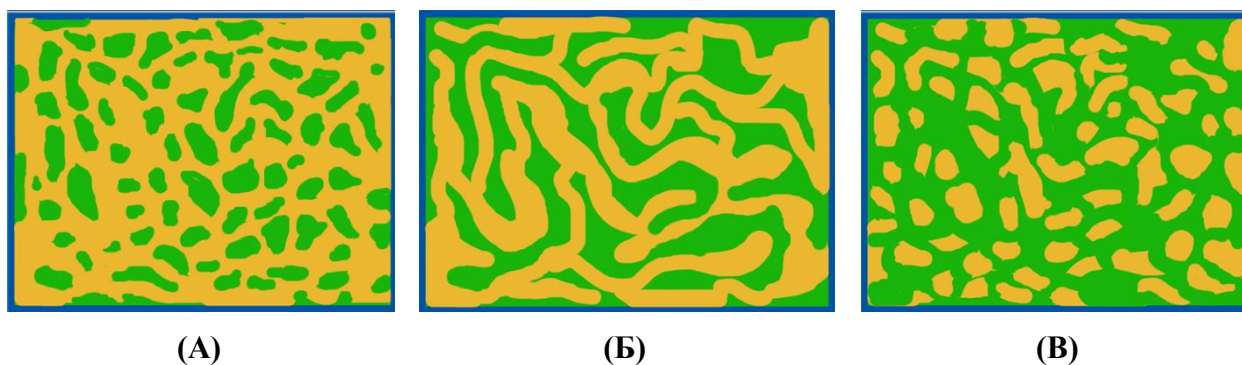


**Рисунок 4.** А – Общий вид диаграмм фазового состояния с нижней критической температурой растворения (НКТР) и верхней критической температурой растворения (ВКТР); Б – Бинодальная кривая для смесей исследуемых полимеров ПП/ПЭ (теоретический расчёт)

### 1.1.3. Структура и свойства смесей полипропилена и полиэтилена

Как было указано ранее, совместимость полимеров сильно зависит от молекулярной массы, химического состава и вязкости полимеров, поэтому подавляющее большинство полимеров имеют ограниченную растворимость друг в друге. Кроме того, ПП и ПЭ являются полукристаллическими полимерами. При переходе из вязкотекучего в высокоэластическое состояние ПП и ПЭ, в частности, из-за различия в температурах кристаллизации, кристаллические области полимеров формируется раздельно [46], поэтому их растворимость ограничена совместимостью в аморфных фазах.

В результате при создании композиций ПП и ПЭ образуются гетерогенные системы с определенным уровнем смешения, стабильностью смеси и различными размерами и формами дисперсной фазы. При этом меньший компонент образует дисперсную фазу в матрице большей фазы (**рисунок 5. А и В**) [47]. Как правило, размер диспергированных доменов меньшей фазы увеличивается по мере добавления диспергированного полимера, а также при ухудшении смешения, более продолжительном отжиге или более медленном охлаждении материала [48]. Вследствие высоких значений молекулярных масс ПП и ПЭ обращение фаз происходит в широком интервале концентраций полимеров, примерно 30...70% [49]. В этом интервале концентраций обе фазы полимеров являются непрерывными (**рисунок 5. Б**).



**Рисунок 5.** Схематичное изображение фазовой структуры смесей иПП (зеленый цвет) / ПЭНП (желтый цвет), где иПП образует дисперсную (прерывную) фазу в дисперсионной среде (матрице) ПЭНП (**А**); обе фазы смеси иПП и ПЭНП являются непрерывными и «взаимопереплетенными» (**Б**); ПЭНП образует дисперсную (прерывную) фазу в дисперсионной среде (матрице) иПП (**В**)

Для улучшения совместимости полиолефинов и увеличения площади поверхности раздела фаз используют различные методы влияния на морфологию многофазной полимерной смеси. Среди них выделяют использование особых технологий компаундирования полимеров [50-52] с целью увеличения числа доменов дисперсной фазы (смешение на микроуровне), более равномерного распределения фаз полимеров, создания микрослоистых структур или взаимопроникающих сеток. Например, в работе [52] описан метод смешения полимеров при высокотемпературных сдвиговых деформациях с созданием сложнонапряженного состояния под действием всестороннего сжатия и деформации сдвига. Также для улучшения совместимости полимеров могут быть использованы такие твердофазные методы, как твердофазный листопрокат [11], предварительное измельчение исходных полимеров в шаровой мельнице [53], измельчение при деформации сдвига [54], приводящее к образованию свободных радикалов, улучшающих взаимодействие полимеров. Распространены химические методы увеличения совместимости полиолефинов, такие как ведение компатибилизаторов, например, эластомерных блок- или статистических сополимеров [55], тройных сополимеров этилена и пропилена [10],

этилен-пропиленовых [56] и этилен-пропилен-диеновых эластомеров [57], или свободно-радикальных инициаторов [58], способных генерировать макрорадикалы с образованием сополимеров ПП-ПЭ.

Исследованию смесей ПП/ПЭ посвящено большое число работ. Тем не менее, идут дискуссии по вопросам формирования структуры и совместимости этих полимеров в композиции. Прежде всего, это связано с тем, что морфология композиции сильно зависит от типа ПП и ПЭ, которые компаундируются. Большинство работ посвящено изучению смесей изотактического полипропилена (иПП) с полиэтиленом высокой плотности (ПЭВП) или линейным полиэтиленом низкой плотности (ЛПЭНП).

Ряд исследователей считают, что, несмотря на несовместимость ПП и ПЭ, оба полимера могут влиять на процессы кристаллизации и структуру другого компонента. Причем в работах [59, 60] показано, что ПЭ-компонент оказывает большее влияние на морфологию и свойства смеси, чем ПП. Некоторые исследователи доказывают не только обоюдное влияние ПП и ПЭ на структуру и свойства смеси, но и частичную совместимость этих полимеров при определенном соотношении компонентов. Так, в работах [61, 62] показана частичная совместимость иПП и ПЭВП в расплаве для смесей с содержанием иПП менее 10 и более 60 мас%. Причем, именно при этих соотношениях компонентов, происходит их взаимное влияние на структуру композиции.

Особое внимание уделено изучению процессов кристаллизации ПП и ПЭ в присутствии друг друга. Например, *S. Jose et al.* [7] утверждают, что температура кристаллизации полимеров не зависит от состава смеси, в то время как степень кристалличности обоих полимеров уменьшается по мере увеличения количества другого компонента, что также свидетельствует о взаимном влиянии компонентов смеси друг на друга. В работе [61], изучая процесс зародышеобразования в смесях иПП/ПЭВП, авторы установили, что для составов смесей с малым содержанием иПП имеет место гетерогенное зародышеобразование при кристаллизации иПП на центрах кристаллизации ПЭВП, что оказывало значительное влияние на морфологию смеси. *J. Li u R. Shanks* [63] также наблюдали снижение скорости роста сферолитов при кристаллизации иПП для смеси иПП/ЛПЭНП=20:80. Полученный результат объясняется понижением температуры переохлаждения иПП, свидетельствующим о частичной растворимости иПП в ЛПЭНП. Другие исследователи [59, 63], напротив, указывают на способность ПЭВП при низком его содержании (менее 20 мас%) в смеси внедряться в ПП-фазу, выступая в роли зародышей его кристаллизации.

Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) используется не менее широко, чем ПЭВП и ЛПЭНП, тем не менее, смесевым композициям иПП/ПЭНП уделено меньше внимания со стороны исследователей. Помимо этого, в большинстве работ исследуются лишь три-четыре состава смесей иПП/ПЭНП, а результаты некоторых работ расходятся между собой, что

затрудняет получение полной информации. К примеру, *A. Ujhelyiová et al.* [64], *Livanova N.M. et al.* [65], *F. Avalos et al.* [66] доказывают частичную совместимость иПП и ПЭНП при низких концентрациях ПЭНП (менее 5...10 мас%). Причем, авторы работы [64] судят об этом по снижению общей энтальпии плавления смеси, а авторы работы [65] – по резкому снижению степени кристалличности иПП. *L. Dong et al.* [67] указывают другой диапазон составов, характеризующийся растворимостью иПП в ПЭНП, – менее 15 мас% иПП в смеси. Причем авторы объясняют структурные изменения в композиции иПП/ПЭНП при низком содержании иПП в смеси не только растворимостью иПП в ПЭНП, но и тем, что концентрация иПП слишком мала для его нормальной кристаллизации. *J. Murin et al.* [68], напротив, утверждают о полной несовместимости иПП и ПЭНП, однако указывают на возможность взаимного влияния этих полимеров на свойства композиции.

На сегодняшний день ПП/ПЭ смеси уже широко применяются в промышленности для производства канатов и сеток [69], упаковочных материалов [70], а также конструкционных пластиков [71]. Установление закономерностей влияния состава на структуру и свойства смесевых композиций иПП/ПЭНП позволит создавать материалы с заданными характеристиками, а также прогнозировать поведение этих материалов при эксплуатации и определять возможные направления их использования, что, в свою очередь, расширит области применения смесей полиолефинов.

## **1.2. БИОЛОГИЧЕСКИ РАЗЛАГАЕМЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ПОЛИОЛЕФИНОВ И ПРИРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ**

Наиболее распространенными полиолефинами являются полиэтилен (ПЭ) и полипропилен (ПП), широко используемые для изготовления изделий с коротким жизненным циклом – упаковочных материалов и продукции сельскохозяйственного назначения [72]. Причем срок эксплуатации упаковочных изделий определяется сроком годности (сроком службы) потребительских товаров, заключенных в эти материалы, а сельскохозяйственные товары рассчитаны на эксплуатацию в течение одного сезона. Поэтому, как правило, полиолефины попадают в твердые бытовые отходы раньше, чем теряют свои потребительские свойства. Несмотря на попытки развитых стран увеличить долю полимерных отходов, подвергаемых сортировке и вторичной переработке (рециклингу), как и прежде их традиционными методами утилизации остаются захоронение на свалке или сжигание [73].

На сегодняшний день остро стоит вопрос о накоплении в окружающей среде отходов синтетических полимеров, обладающих исключительной стойкостью к физико-химическому и биологическому разложению. Одним из перспективных направлений решения экологической проблемы, связанной с загрязнением окружающей среды синтетическими полимерами, является разработка композиционных материалов на основе полимеров и различных добавок, способных к биодegradации в условиях окружающей среды [74]. Введение в синтетические полимеры добавок, инициирующих биоразложение, позволяет создавать материалы с новыми характеристиками, минуя дорогостоящую стадию синтеза [75]. Такие материалы способны существовать в неизменном виде во время хранения и эксплуатации, а после попадания в окружающую среду под воздействием определенных факторов (почвенные микроорганизмы, свет, кислород воздуха, вода и т.д.) разлагаются в течение непродолжительного времени [76]. Кроме того, получаемые биокомпозиты могут подвергаться рециклингу до 5 циклов без значительной потери механических свойств [77]. По некоторым оценкам, создание биоразлагаемых полимерных материалов является более перспективным способом снижения уровня отходов по сравнению с рециклингом [78].

### **1.2.1. Биоразлагаемые полимерные композиционные материалы**

Биоразлагаемый полимерный материал должен сохранять свои потребительские свойства в течение периода эксплуатации, а при попадании в компост разлагаться под действием факторов окружающей среды (влаги, температуры, кислорода, ультрафиолетового излучения, ферментов микроорганизмов). Причем согласно европейскому стандарту по биоразложению [79] степень биодegradации полимерного материала в компосте должна быть не менее 90% за 6 месяцев, а



конечными продуктами биоразложения должны являться углекислый газ, метан, вода, минеральные соли и новая биомасса (гуминовый материал).

В литературе выделяют несколько классов биоразлагаемых полимерных материалов [76, 80-82], основными из которых являются:

1. полимеры, синтезированные из возобновляемого сырья с помощью методов биотехнологии – полигидроксиалканоаты, полилактид т.д.;
2. разлагаемые алифатические полиэфиры из нефтехимического сырья – поликапролактон, полиэфирамид и т.д.;
3. природные полимеры и том числе модифицированные на основе крахмала, целлюлозы, хитина и т.д.;
4. композиционные материалы на основе традиционных синтетических полимеров и биоразлагаемых полимеров трёх предыдущих классов.

Рынок биоразлагаемых полимерных материалов развивается достаточно динамично. Такие классы биоразлагаемых полимеров, как биосинтезируемые полиэфиры [83] и природные полимеры [76], согласно многочисленным исследованиям, являются полностью разлагаемыми и на сегодняшний день применяются в медицине, а также для изготовления биоразлагаемой упаковки, одноразовой посуды и средств личной гигиены. К сожалению, технологические сложности получения полигидроксиалканоатов и полилактида выражаются в их высокой себестоимости. В свою очередь, увеличение объема производства и потребления природных полимеров, типа крахмала и хитина, сдерживается гораздо более низкими эксплуатационными свойствами по сравнению с традиционными пластмассами. Более того, для ряда полимеров, относящихся к биоразлагаемым, после выхода из эксплуатации требуются специальные условия компостирования. Например, биоразлагаемость полилактида реализуется в полной мере только в условиях повышенной температуры (50...60°C) [80].

Наиболее технологически и экономически выгодным направлением создания биоразлагаемых полимеров является разработка композиционных материалов на основе традиционных синтетических полимеров и различных добавок, инициирующих процесс биоразложения. Огромные масштабы промышленного производства и широкий спектр применения полиолефинов обуславливают перспективность создания биоразлагаемых композитов на их основе. При этом предполагается, что применение полиолефинов в таких композитах позволит придать материалам необходимые эксплуатационные свойства.

Использование смесей ПП/ПЭ в различных соотношениях в качестве полимерной матрицы для композитов, во-первых, ценно с точки зрения возможностей регулирования свойств и срока биоразложения получаемых материалов [11]. Во-вторых, структурное сходство и близкие значения плотностей ПП и ПЭ обуславливают технические трудности и экономическую

нецелесообразность разделения этих полимеров в процессе рециклинга [10]. Поэтому вторичная переработка является стимулирующим фактором для создания композиционных материалов на основе ПП/ПЭ смесей и изучения возможностей улучшения их свойств.

Наиболее часто в качестве добавок, инициирующих деградацию полиолефинов в условиях окружающей среды, используются:

1. оксо-добавки;
2. добавки полимеров, синтезированных из возобновляемого растительного сырья методами биотехнологии;
3. природные полимеры.

В литературе представлено большое число работ зарубежных и российских авторов [84-87], посвященных исследованию разлагаемых композиций полиолефинов и оксо-добавок, представляющих собой либо сомомеры с функциональными группами, способствующими фотодеструкции (винилкетоны, оксид углерода), либо фотокатализаторы (соединения металлов переменной валентности (железа, никеля, кобальта, марганца и пр.)). Большинство из исследуемых оксо-добавок выпускаются промышленно под различными торговыми марками dW2, TDPA, EPI и др.

Оксо-добавки ускоряют процесс окисления, протекающий по свободнорадикальному механизму с образованием гидропероксидов вдоль полимерной цепи, в результате чего происходит расщепление полимерной цепи и формирование кислородсодержащих продуктов с низкой молекулярной массой [88]. Таким образом, оксоразлагаемые материалы не подвергаются процессу биологического разложения и не могут быть отнесены к биоразлагаемым, так как процесс их разрушения происходит под действием кислорода воздуха и солнечного света. Ассоциация «European Bioplastics» считает, что использование термина «биоразлагаемый» неуместно для материалов, содержащих только оксо-добавки.

Известен ряд биоразлагаемых композиций на основе ПП и ПЭ с добавлением синтезируемых методами биотехнологий полиэфиров – полигидроксиалканоатов и полилактида. При этом биосинтезируемые полиэферы, являющиеся полностью разлагаемыми, обеспечивают относительно быструю деградацию полиолефинов в окружающей среде. Использование полиолефинов в таких композициях обусловлено улучшением эксплуатационных свойств и удешевлением материалов. В ряде работ описаны биodeградируемые композиции, содержащие полиэтилен в сочетании с полимолочной кислотой [89, 90] и различными полигидроксиалканоатами [91].

Перспективой для широкого использования обладают композиционные материалы на основе полиолефинов с природными наполнителями, такими как крахмал [92-94], древесная мука [95, 96], натуральный каучук [97], хитозан [98], а также различные натуральные волокна [99-102]

и др. Добавление в качестве природных наполнителей отходов различных производств позволяет не только обеспечить способность к биоразложению и частично заменить невозобновляемое нефтехимическое сырье на возобновляемое, но и снизить стоимость продукции [82]. Причем, для производства новых композиционных материалов на основе полиолефинов и природных добавок в большинстве случаев не требуется кардинального изменения производственного процесса, что также обуславливает экономичность их производства.

### **1.2.2. Механизм биоразложения композиционных материалов на основе смесей полиолефинов**

Способность композиционных материалов на основе полиолефинов и природных наполнителей разлагаться и ассимилироваться микроорганизмами зависит от ряда характеристик их полимерной матрицы и наполнителя, а также структуры всего материала. Так полиолефины с меньшей молекулярной массой, имеющие разветвленное строение и низкую степень кристалличности обладают более высокой способностью к биодеструкции [103]. Однако в большей мере биоразлагаемость композитов определяется содержанием и химическим составом наполнителя, а также размерными параметрами и формой его частиц.

Композиционные полимерные материалы, попавшие в окружающую среду, подвергаются воздействию физических, химических и биологических факторов. Во многих работах [104-107] сравниваются изменения в материалах, вызванные биологическими и небиологическими факторами окружающей среды. Показано, что скорость физической и химической деградации полиолефинов, как правило, выше скорости биодegradации под действием микроорганизмов. Поэтому первым этапом разрушения в условиях окружающей среды материалов на основе полиолефинов является их химическая и физико-химическая деструкция под действием солнечного света, повышенных и пониженных температур, влаги, кислорода воздуха. В результате деструкции, происходит необратимое изменение свойств полимеров – прочностных характеристик, цвета, формы и т.д., называемое «старением». Заключительным этапом старения является механическое разрушение материалов (фрагментация). Тем не менее, нарушение целостности полиолефинов не является их разложением. Полное разрушение материалов, как правило, происходит в результате биологического разложения под действием микроорганизмов, которые используют наполнители и полимерные материалы в качестве источника углерода. Общая схема биоразложения композитов на основе полиолефинов может быть представлена в виде рисунка 6 [82, 108].



**Рисунок 6.** Схема деградации композиционных материалов на основе полиолефинов и природных полимеров

Основную роль в процессе биологической деструкции материалов играют микроорганизмы. Во многих работах грибы исследуются как основные биодеструкторы полиолефинов, потому что эти микроорганизмы продуцируют энзимы и внеклеточные полимеры, такие как полисахариды, которые способствуют биообрастанию полимерной поверхности грибными гифами и проникновению микромицетов внутрь образца [109]. Биологическая деградация композитов под действием микроорганизмов включает в себя несколько стадий [108]:

1. Прикрепление микроорганизмов к поверхности материала;
2. Биообрастание поверхности материала;
3. Использование материала в качестве источника питания.

Первая стадия биоповреждения синтетического полимера начинается с адсорбции микроорганизмов на его поверхности. В работе [110] сопоставлялись кинетические кривые роста биомассы микромицетов на поверхности различных полимеров. Было обнаружено, что самый высокий показатель биоразлагаемости у природного полимера – целлюлозы, ниже у синтетических полимеров, мономерное звено которых содержит кислород (полиметилметакрилат и полиэтилентерефталат), а самой низкой биоразлагаемостью обладают карбоцепные синтетические полимеры (полиэтилен и политетрафторэтилен). Авторы работы

связывают это с величиной адгезии микроорганизмов к поверхности полимера, которая определяет кинетические параметры дальнейших процессов биодеструкции. Величина адгезии зависит от отношения материала к воде. Чем более гидрофильный материал, тем выше адгезия к нему конидий микромицетов. Так, например, биостойкость гидрофильного целлофана составляет  $0.5 \times 10^6$  (с·см<sup>2</sup>)/(дин·мкг), а биостойкость гидрофобного полиэтилена равна  $0.4 \times 10^{11}$  (с·см<sup>2</sup>)/(дин·мкг), т.е. разница по биостойкости между целлофаном и полиэтиленом составляет 5 порядков [111].

Таким образом, первым препятствием на пути к биоразложения композитов на основе полиолефинов является гидрофобность их поверхности. С целью повышения гидрофильности полиолефинов за счет формирования на поверхности материала карбонильных групп, а также уменьшения поверхностной энергии может использоваться предварительное окисление материала под действием высоких температур [112] или УФ-излучения [113]. Также для ускорения процесса окисления полиолефинов в их состав вводят 1...2% добавку солей переходных металлов, действующих как катализатор фотоокислительной деструкции.

После закрепления микроорганизмов на поверхности полимерного материала происходит его биообрастание и деградация материала под действием внутриклеточных ферментов микроорганизмов, что приводит к деполимеризации полимера. Так, эндо- и экзоферменты микроорганизмов способны стохастически разрушать главные макроцепи полимеров на моно- и олигомерные фрагменты [114]. Дальнейший метаболизм микроорганизмами более низкомолекулярных полимеров приводит к ускорению диссимиляции макромолекул на концах цепей. В конечном счёте фрагменты макромолекул полиолефинов становятся достаточно короткими для ассимиляции микроорганизмами и минерализации [115]. Согласно исследованиям [116, 117] микроорганизмы способны ассимилировать парафины с молекулярной массой менее 600.

Таким образом, потеря полиолефином молекулярной массы до необходимого уровня в результате его последовательной деградации, согласно ряду прогнозов, может составлять до нескольких сотен лет [118]. Поэтому основной целью введения природных добавок в полиолефины является придание полиолефинам способности к ускоренному биоразложению. Природные добавки легче, чем полиолефины подвергаются воздействию физико-химических факторов окружающей среды и ассимилируются микроорганизмами.

В настоящей работе преимущественно исследуются композиты полиолефинов с целлюлозой и целлюлозосодержащими добавками (стебли масличного льна, полва пшеницы (мякина), древесная мука). Скорость деградации целлюлозы в окружающей среде составляет 1...5 месяцев [119], что позволяет предположить увеличение биоассимиляции целлюлозосодержащих композитов микроорганизмами.

### 1.2.3. Структура и свойства композиций на основе полиолефинов и природных наполнителей

Структура полимерных композиций задается не только условиями смешения, а в первую очередь дисперсностью полимерного наполнителя, сохраняющего форму частиц при смешении, и равномерностью его распределения в полимерной матрице. В работах [120, 121] изучено влияние дисперсных частиц наполнителя на процесс кристаллизации полиолефинов. Показано, что на развитой поверхности наполнителей имеются многочисленные центры кристаллизации, на которых растут кристаллиты полимера, в результате его степень кристалличности увеличивается.

Частицы наполнителя, как правило, жестче и тверже, чем материал матрицы. Поэтому в ряде работ показано армирующее действие наполнителя на полимерную матрицу. Например, во многих работах [99, 122-123] установлено, что введение наполнителя в полимерную матрицу ПП/ПЭ увеличивает прочность и жесткость, но уменьшает эластичность материалов. С целью устранения отрицательного влияния наполнителя на эластичность полимерных композитов предлагается добавление эластомеров [104, 124] и компатибилизаторов типа малеинизированных полиолефинов [105, 122, 125]. Компатибилизаторы, состоящие из полярной и неполярной частей, располагаются в межфазной области, увеличивая взаимодействие между неполярным полимером и полярным наполнителем и способствуя равномерному распределению наполнителя.

Размер и форма частиц наполнителя оказывает значительное влияние на физико-механические свойства композитов и их способность к биоразложению. Композиты, содержащие высокодисперсный наполнитель имеют меньшую вязкость и более высокие прочностные свойства [126]. Причем продолговатые частицы наполнителя характеризуются более выраженным армирующим эффектом полимерной матрицы по сравнению с округлыми [127].

Термическая стабильность полиолефинов при введении наполнителя уменьшается [127-128], что объясняется увеличением усилия сдвига и сил трения при переработке композитов, содержащих твердые частицы, что, в свою очередь, вызывает образование трещин в полимерной матрице.

Путем варьирования содержания природных наполнителей в смеси (5...60 мас%) можно регулировать скорость биоразрушения материала. Причем установлено, что содержание наполнителя в матрице 5...15 мас% не приводит к значительному увеличению его биоразлагаемости, при увеличении содержания наполнителя до 30 мас% процесс деструкции начинается уже через 14 дней пребывания в компосте [129]. С увеличением содержания наполнителя биоразлагаемость композиций повышается, в то время как, величина эластичности

снижается. В работе [130] установлено, что композиции ПЭ, наполненные 6 мас% и 60 мас% крахмала, имеют относительное удлинение при разрыве 46.5% и 28.5%, соответственно.

Наличие наполнителя приводит к существованию большой поверхности контакта с полимерной матрицей, через которую могут проникать в полимер деструктирующие агенты [131]. Таким образом, природная добавка выступает в роли не только инициатора биологической деструкции, но и окислительной.

Кроме того, природные наполнители, будучи гидрофильными и легко ассимилируемыми микроорганизмами, способствуют увеличению адгезии микроорганизмов к поверхности полиолефинов [132], в результате чего происходит ускоренное прикрепление микроорганизмов к поверхности композиционного материала с последующим биообрастанием. Свободные радикалы, образующиеся в процессе деградации наполнителей, инициируют деструкцию полиолефиновой матрицы [133]. Как правило гидрофильность поверхности определяется измерением краевого угла смачивания материала водой.

Одним из факторов, определяющим низкую способность полиолефинов к биodeградации, является их низкая способность к поглощению воды, необходимой для развития микроорганизмов. Согласно работе [99], наполненные полиолефины обладают более высокими показателями водопоглощения и набухания по сравнению с ненаполненными ПП и ПЭ, что повышает доступность материалов для микроорганизмов. Под действием ферментов микроорганизмов и почвенной влаги на композиционные материалы может происходить гидролиз веществ, содержащихся в композите [134].

В работах [101, 135, 136] показано влияние размера и формы частиц наполнителя на способность к биоразложению. Лучшей способностью к биоразложению характеризуются композиты с продолговатыми частицами наполнителя малого размера, что авторы связывают с их большей площадью поверхности и способностью к водопоглощению.

Ещё одним фактором, влияющим на способность композиционного материала к биоразложению, является химический состав наполнителя. В ряде исследований установлено, что высокое содержание лигнина в наполнителе препятствует его ускоренной биodeградации, что связано с устойчивостью лигнина к окислению и гидролизу [137]. Превышение доли гемицеллюлозы над количеством целлюлозы и лигнина в составе наполнителя способствует биоутилизируемости композитов [74]. В работе [101] отмечается увеличение биоразлагаемости полиэтиленовых композитов при содержании в наполнителе белковой фракции.

#### **1.2.4. Методы исследования способности материалов к деградации в условиях окружающей среды**

Для оценки способности полимерных материалов к деградации применяются как методы, соответствующие реальным условиям деградации в окружающей среде, так и модельные эксперименты с воздействием на материал ограниченного числа факторов. Наиболее широко применяемые методы оценки биоразлагаемости полимерных материалов приведены в **таблице 2**.

С целью заражения полимерных материалов микроорганизмами производится их инокуляция чистыми или смешанными культурами грибов и бактерий, а также средами, имеющими большую микробную обсемененность (компосты). В качестве таких сред используются органические бытовые отходы, ил сточных вод, фекалии животных и т.д. Как правило, такие испытания проводятся при определенных условиях (температура, влажность, pH и т.д.), что выражается в большей скорости биодеструкции материалов по сравнению с натурными испытаниями.

Кроме того, может исследоваться биоразлагаемость материалов в условиях, приближенных к реальным, например, в почве, пресной или морской воде. Основным недостатком таких тестов является их низкая воспроизводимость, особенно в случае натурных испытаний в условиях окружающей среды. Комплексные и неопределенные условия среды затрудняют оценку вклада каждого фактора в процесс биоразрушения материалов. Как правило, почвенные тесты проводятся в комплексе с экспериментами в модельных средах.

Наряду с оценкой разлагаемости материалов под действием биологических факторов исследуется способность материалов к деградации под воздействием агрессивных сред, повышенных температур (термодеградация), УФ-облучения (фотодеградация) и т.д. Ускоренные методы термического и фотоокисления моделируют процесс окислительной деградации материалов, происходящий в окружающей среде в течение нескольких лет.

Для мониторинга деградации полимеров используются различные показатели:

1. Потеря массы материала;
2. Аккумуляция биомассы (определение скорости роста микроорганизмов);
3. Скорость поглощения кислорода и скорость выделения углекислого газа (аэробная деградация) или метана (анаэробная деградация);
4. Изменение поверхности материала (механическое повреждение);
5. Изменение механических и физических свойств материала;
6. Изменение химического состава материала.



**Таблица 2.** Методы исследования биоразлагаемости полимерных материалов

№	Название метода	Сущность метода	Стандарт
1	Микологический тест	Определение устойчивости материала к воздействию культур плесневых грибов	ISO 846 ASTM G 21-90 ASTM G 21-96 ГОСТ Р МЭК 60068 ГОСТ 9.049-91
2	Бактериальный тест	Определение устойчивости материала к воздействию культур бактерий	ISO 846 ASTM G 22-76
3	Биоразлагаемость нерастворимых веществ (BODIS (BOD of insoluble chemicals))	Определение количества поглощенного кислорода при аэробной деградации плохо растворимых веществ в твердой среде (4 месяца)	ISO 10708 OECD 301 D
4	Тест в свободном пространстве при 25/50°C (Headsp 25°C / Headsp 50°C)	Определение количества выделившегося углекислого газа при инкубации материала, инокулированного смешанной популяцией микроорганизмов в герметичном сосуде в среде минеральных солей при 25/50°C в течение 48 дней	ASTM D5988-96 OECD 301 A
5	Метод Штурма (Sturm test)	Определение выделившегося углекислого газа в процессе деградации материала в жидкой среде (6 месяцев)	ISO 9439 ISO 14852 DIN EN 29439 ASTM D 5209 OECD 301 B
6	Определение выделившегося углекислого газа (аэробный тест в компосте)	Определение выделившегося углекислого газа в процессе деградации материала в компосте на основе органической фракции твердых бытовых отходов (6 месяцев)	ISO 14855 ASTM D 6400
7	Определение поглощенного кислорода (аэробный тест в компосте)	Определение поглощенного кислорода в процессе деградации материала в компосте на основе органической фракции твердых бытовых отходов или активированного ила (6 месяцев)	ISO 14851 ASTM D 5271 OECD 301 C GB/T 19276.1 JIS K 6950
8	Анаэробный тест	Определение выделившегося метана и степени разложения в процессе анаэробной деградации материала в присутствии городских сточных вод или в компосте на основе органической фракции твердых бытовых отходов (15, 30, 60 дней)	ISO 14853 ISO 15985 ASTM D5210
9	Определение степени разложения в компосте	Определение степени разложения (потери массы) материала при повышенной температуре в модельном лабораторном или промышленном компосте (3 месяца)	ISO 16929 ISO 20200 BS EN 14045
10	Почвенный тест	Определение поглощенного кислорода или выделившегося углекислого газа в процессе деградации материала в природной почве верхнего слоя полей и/или лесов (6 месяцев)	ISO 17556 DIN 53739 ГОСТ 9.060-75 (синтетические ткани)

Наиболее часто определяемой характеристикой процесса биоразложения является показатель потери материалом массы. При воздействии на материал ограниченного числа факторов (температуры, ультрафиолетовой радиации, определенного штамма микроорганизмов) показатель потери массы является достаточно информативным.

Степень биодegradации может определяться по интенсивности развития на материале микробиологической флоры. Скорость аккумуляции (прироста) биомассы может определяться путем визуального осмотра образцов невооруженным глазом или с помощью микроскопа. По результатам визуальной оценки материалу присваивается степень биообращения согласно стандартизированной или установленной исследователем шкале. Также может определяться масса прироста по разнице масс материалов с микробиологической флорой и без неё.

Для более точной оценки интенсивности развития микроорганизмов на материале измеряется скорость поглощения кислорода и скорость выделения углекислого газа (аэробная деградация) или метана (анаэробная деградация) с помощью различных методов. Наибольшее распространение получил метод Штурма, в основе которого лежит измерение скорости ассимиляции исследуемого материала в водном растворе в присутствии грибной или бактериальной микрофлоры, регистрируемой по кинетике выделения углекислого газа в результате жизнедеятельности микроорганизмов. Количество выделившегося углекислого газа определяется титриметрическими методами [138]. По количеству выделившегося углекислого газа или поглощённого кислорода судят о степени минерализации материала в результате использования его микроорганизмами в качестве источника питания.

Микроскопические грибы, являющиеся основными биодеструкторами полимерных материалов, способны вызвать их механическое разрушение и последующую фрагментацию [139]. После испытаний материалов на биоразлагаемость может проводиться исследование поверхности материала на предмет трещин, эрозий и других механических повреждений.

Биодegradация материалов приводит к изменению его физико-механических (разрывной и ударной прочности, жесткости, твердости), электрических (диэлектрическая прочность, сопротивление изоляции) и оптических свойств, поэтому устойчивость к биодеструкции может оцениваться по варьированию этих характеристик. При изучении процессов биодegradации также может проводиться мониторинг изменения фазовой морфологии полимерной матрицы (степени кристалличности, подвижности в аморфных областях и т.д.), гидрофильности поверхности и других характеристик.

Обычно механические свойства полимерных материалов определяются длиной его макроцепей. Снижение молекулярной массы полимера может сильно сказаться на ухудшении его прочностных характеристик. Также снижение прочности может быть связано с повреждением полимерной матрицы или наполнителя грибами-деструкторами [140].

Изменение электрических свойств обусловлено биологическим обрастанием поверхности материалов микроорганизмами, в результате которого происходит изменение влажности и pH поверхности материала под действием продуктов их метаболизма [141].

Для мониторинга изменений химического состава полимерных материалов в процессе их деструкции используется метод инфракрасной спектроскопии (ИК). По полосам поглощения  $1740\text{ см}^{-1}$  (кетонные карбонилы) и  $1715\text{ см}^{-1}$  (кислотные карбонилы) контролируется окисление полимера в композите. В работе [142] показано, что соотношение оптических плотностей этих полос поглощения  $D_{1740}/D_{1715} > D_{1715}/D_{1740}$  при биологической деструкции полимера и  $D_{1740}/D_{1715} < D_{1715}/D_{1740}$  – при небиологической. Формирование двойных связей (ИК  $905\text{...}915\text{ см}^{-1}$ ) в композитах на основе полиолефинов связывают с расщеплением гидропероксидов с образованием карбоновых кислот [103]. Накопление карбонильных и карбоксильных групп в полиолефинах связано, прежде всего, с небиологической деструкцией под действием ультрафиолета и окисляющих агентов, однако окисленные полимеры с уменьшенной молекулярной массой гораздо более подвержены дальнейшей гидролитической и биологической деструкции.

## Глава 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### 2.1. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являлись смеси полиолефинов в широком диапазоне соотношений, а также тройные композиции на основе этих смесей с добавлением различных природных наполнителей.

В качестве компонентов полимерной матрицы для создания двойных и тройных композиций были выбраны изотактический полипропилен (иПП) и полиэтилен низкой плотности (ПЭНП). Выбор выше указанных типов полиолефинов прежде всего был обусловлен их широким применением для изготовления товаров с коротким жизненным циклом (упаковочная продукция, сельскохозяйственные товары и др.), а также их большой долей в общем объеме вторично перерабатываемых пластмасс.

Подбор подходящих марок иПП и ПЭНП производился согласно технологическим и эксплуатационным характеристикам, указанным в технической документации на соответствующие марки полиолефинов. При этом основное внимание уделялось следующим критериям:

- массовое производство;
- универсальность областей применения;
- экономическая доступность;
- возможность контакта с продуктами питания;
- близкие реологические характеристики расплавов полимеров.

Учитывая указанные требования, в качестве исходных компонентов полимерной матрицы для создания композиционных материалов были подобраны промышленно производимые изотактический полипропилен марки 01030 Каплен (ТУ 2211-015-00203521 [33]) и полиэтилен низкой плотности марки 15803-020 (ГОСТ 16337 [34]). Близкие реологические характеристики расплавов используемых марок иПП и ПЭНП определили возможность качественного смешения полимеров с получением однородных смесевых композиций.

Выбор наполнителей для полимерной матрицы, инициирующих биоразложение композиций в окружающей среде, представлял собой одну из основных задач в работе, поскольку при этом учитывались следующие требования:

- низкая себестоимость и доступность;
- экологическая безопасность продуктов биоразложения;
- возможность измельчения на стандартном измельчительном оборудовании;
- высокая температура термической деструкции;





- быстрое биоразложение в условиях окружающей среды.

В качестве эталонных наполнителей для композиций были выбраны порошковая целлюлоза марки «Полицелл ПЦС» (целлюлоза, ТУ 5410-029-32957739 [143]) и крахмал кукурузный нативный (крахмал, ГОСТ Р 51953 [144]), имеющие фиксированный химический состав (**таблица 3**). Наполнение полимеров и их смесей чистыми веществами позволило нивелировать влияние неоднородности химического состава наполнителя на биоразлагаемость композиционных материалов, что положительным образом сказалось на воспроизводимости результатов испытаний. Кроме того, добавки целлюлозы и крахмала широко применяются для разработки биоразлагаемых композиционных материалов на основе синтетических полимеров, поэтому результаты испытаний настоящей работы могут быть сопоставлены с результатами других исследований.

При подборе остальных наполнителей для композитов наиболее предпочтительными были материалы, являющиеся отходами различных производств и ранее не используемые для изготовления композиций на основе иПП/ПЭНП-матрицы. Учитывая все требования, был подобран ряд наполнителей, характеристика и фотографии которых приведены в **таблице 3**:

- стебли льна масличного измельченные (лён);
- солома озимой пшеницы измельченная (пшеница);
- древесная мука хвойных пород (древесина);
- продукт гидролиза кератина птичьего пера (перо).

**Таблица 3.** Характеристика природных наполнителей для тройных композиций ПП/ПЭ/наполнитель

№ п/п	Наименование и характеристика	№ п/п	Наименование и характеристика
1	Целлюлоза порошковая (целлюлоза) ТМ «Полицелл ПЦС» (ТУ 5410-029-32957739), производитель ЗАО «Полицелл», г. Владимир 	4	Полова озимой пшеницы измельченная (пшеница) Сорт Краснодарская-99, произрастание г. Армавир; отход мукомольного производства 
2	Крахмал кукурузный нативный (крахмал) ГОСТ Р 51953, производитель ОАО «Чаплыгинский крахмальный завод» 	5	Древесина еловых пород измельченная (древесина); отход лесозаготовительных и деревообрабатывающих производств 
3	Продукт гидролиза кератина (перо), производитель ООО «НИИЭМИ» на основе куриного пера Новопетровской птицефабрики; отход птицефабрик 	6	Стебли (солома) масличного льна измельченные (лён) Сорт ЛМ98, произрастание г. Кострома; отход при производстве льняного масла 

Лен масличный (или лён-кудряш) является ценной сельскохозяйственной культурой, которую возделывают прежде всего для получения льняного масла пищевого и технического назначения. По данным ФАО в Российской Федерации масличный лен в 2011-2013 гг. возделывался на площади 480-618 тыс. га [145]). Содержание волокна, пригодного для переработки в нетканые материалы различного назначения и строительный теплоизоляционный

материал, в стеблях масличного льна составляет до 20 % [146]. Поэтому, как правило, стебли (солома) масличного льна используются в качестве альтернативного топлива или просто сжигаются на полях, что наносит непоправимый вред экологии регионов. Ежегодно в РФ уничтожается по минимальным оценкам свыше 600 тыс. тонн соломы ввиду отсутствия ресурсосберегающих технологий и технических средств переработки стеблей масличного льна [147]. Будучи отходом стебли масличного льна имеют низкую себестоимость ~1 руб/кг (по состоянию на 2014 г.). В настоящей работе используются образцы отходов первичной переработки масличного льна, предоставленные коллективом кафедры технологии производства льняного волокна Костромского государственного технологического университета. Наполнитель представляет собой измельченные стебли льна, состоящие из лубяной и волокнистой частей с содержанием волокнистой части 15...20 мас%. Химический состав данного наполнителя представлен в **таблице 4**.

Полова (мякина) пшеницы, наряду с соломой, является отходом при уборке урожая зерна, а также мукомольного производства, который используется для подстилки и добавки в корм животным в зимний стойловый период. Однако, чтобы жесткая полова была пригодна для вскармливания скота, требуется её особая уборка и подготовка – силосование [148]. Поэтому, большую часть половы пшеницы используют в качестве альтернативного топлива. Отходы пшеницы широко распространены и имеют достаточно низкую себестоимость ~1.5 руб/кг (по состоянию на 2014 г.). В работе используются образцы половы озимой пшеницы, предоставленные ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт механизации сельского хозяйства», представляющие собой цветочные и кроющие плёнки колосков пшеницы. Химический состав данного наполнителя представлен в **таблице 4**.

Измельченная древесина представляет собой древесные частицы различной формы и величины, получаемые в результате механической обработки древесины. Как правило, в процессе лесозаготовительных и деревообрабатывающих мероприятий образуется большое количество отходов в виде щепы, стружки, опилок, древесной муки и древесной пыли [153], поэтому вопрос их вторичного использования является актуальным на сегодняшний день. Отходы древесины применяются для изготовления композиционных материалов – древесно-полимерных композитов, однако способность придавать свойства биоразложения полимерной матрице исследуются достаточно редко. Отходы древесины имеют большую себестоимость ~7 руб/кг (по состоянию на 2014 г.) по сравнению с отходами льна и пшеницы, однако более распространены в РФ. В работе используются измельченные отходы древесины еловых пород, химический состав которых, соответствует составу древесины (**таблице 4**).

Утилизация отходов птицеводства также является актуальным направлением исследований. Согласно статистике, в России ежегодно образуется около 5 млн.т. отходов

птицеводства, поскольку продукция данной отрасли остается широко востребованной [149]. К сожалению, не все кератиновые отходы можно использовать для изготовления пухо-перовых изделий. Пуховая мука используется только в качестве низкосортного корма для животных или как биотопливо. Поэтому поиск возможностей вторичного использования перовой муки весьма актуален. В работе используется гидролизат кератина птичьего пера Новопетровской птицефабрики, полученный с применением фермента протеолитического действия, предоставленный ООО «НИИЭМИ». Используемый гидролизат кератина представляет собой композицию пептидов, частично растворимых в воде.

**Таблица 4.** Химический состав наполнителей [150-153]

Наименование	Содержание веществ, %						
	Целлюлоза	Гемиллюлоза	Лигнин	Крахмал	Пептиды	Липиды	Минеральные вещества
Стебли масличного льна	47-58	5-17	10-21	–	3-9	2-4	3-12
Полова пшеницы	40-46	24-32	6-8	1-2	4-5	1-2	6-8
Древесина еловых пород	45-48	10-13	28-30	1-2	–	1-2	1-2

## 2.2. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИЙ

Двойные композиции иПП/ПЭНП и тройные композиции иПП/ПЭНП/наполнитель получали в одинаковых условиях. Соотношение иПП и ПЭНП в двойных композициях варьировалось в широких пределах. Содержание иПП составляло: 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95, 100 мас%. Широкий диапазон составов позволил получать материалы с различной структурой и более точно определить изменения свойств смесей при переходе от одного компонентного состава к другому.

Согласно ряду работ [101, 129, 130] содержание не менее 30 мас% природного наполнителя в композиции с синтетическим полимером достаточно для придания последнему свойств ускоренного биоразложения. С другой стороны, для получения пленочных образцов композитов синтетических полимеров, как правило, содержание наполнителя 30 мас% является критическим [128, 130, 154], так как наполнение термопластичного полимера твердыми дисперсными и волокнистыми веществами более 30 мас% приводит к значительному ухудшению технологических и эксплуатационных свойств материалов.



В настоящей работе содержание наполнителя во всех исследуемых композициях оставалось неизменным – 30 мас% к полимерной матрице, что позволило с одной стороны получить материалы с требуемыми характеристиками, а с другой – придать способность к биоразложению.

Для предварительного исследования способности наполнителей придавать биоразлагаемые свойства полимеру были получены композиции ПЭНП/наполнитель=70/30. Далее наиболее эффективные наполнители использовались для разработки тройных композиций иПП/ПЭНП/наполнитель с различным соотношением иПП/ПЭНП. Исследование влияния состава и структуры полимерной матрицы проводилось для композиций полимер/целлюлоза, поэтому с наполнителем целлюлоза был получен наиболее широкий диапазон составов тройных композиций. Исследуемые составы композиций без и с наполнителем приведены в **таблице 5**.

**Таблица 5.** Составы исследуемых материалов

№ п/п	иПП, мас%	ПЭНП, мас%	Наполнитель, мас%	№ п/п	иПП, мас%	ПЭНП, мас%	Наполнитель, мас%
1	0	100	0	19	14	56	Целлюлоза, 30
2	5	95	0	20	21	49	Целлюлоза, 30
3	10	90	0	21	28	42	Целлюлоза, 30
4	20	80	0	22	35	35	Целлюлоза, 30
5	30	70	0	23	42	28	Целлюлоза, 30
6	40	60	0	24	49	21	Целлюлоза, 30
7	50	50	0	25	56	14	Целлюлоза, 30
8	60	40	0	26	63	7	Целлюлоза, 30
9	70	30	0	27	70	0	Целлюлоза, 30
10	80	20	0	28	0	70	Лён, 30
11	90	10	0	29	14	56	Лён, 30
12	95	5	0	30	35	35	Лён, 30
13	100	0	0	31	56	14	Лён, 30
14	0	70	Крахмал, 30	32	70	0	Лён, 30
15	0	70	Древесина, 30	33	0	70	Пшеница, 30
16	0	70	Перо, 30	34	14	56	Пшеница, 30
17	0	70	Целлюлоза, 30	35	35	35	Пшеница, 30
18	7	63	Целлюлоза, 30	36	56	14	Пшеница, 30
19	14	56	Целлюлоза, 30	37	70	0	Пшеница, 30

Приготовление композиций осуществлялось под действием высокотемпературных сдвиговых деформаций на роторном лабораторном смесителе типа Брабендер (Россия). Данный метод является эффективным для получения полимерных композиций с улучшенными эксплуатационными свойствами [155, 156], а также обеспечивает наилучшее распределение наполнителя в полимерной матрице [58, 157].

Перед компаундированием наполнители высушивали в течение 3 ч при  $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$ , измельчали на электрической мельнице с ротационным ножом. Измельчённый наполнитель просеивали с помощью ситового анализатора на основе вибропривода ВП-30Т и сита с размерами

ячейки 0,08 мм. Для изготовления композиций была отобрана фракция наполнителей размером частиц менее 80 мкм.

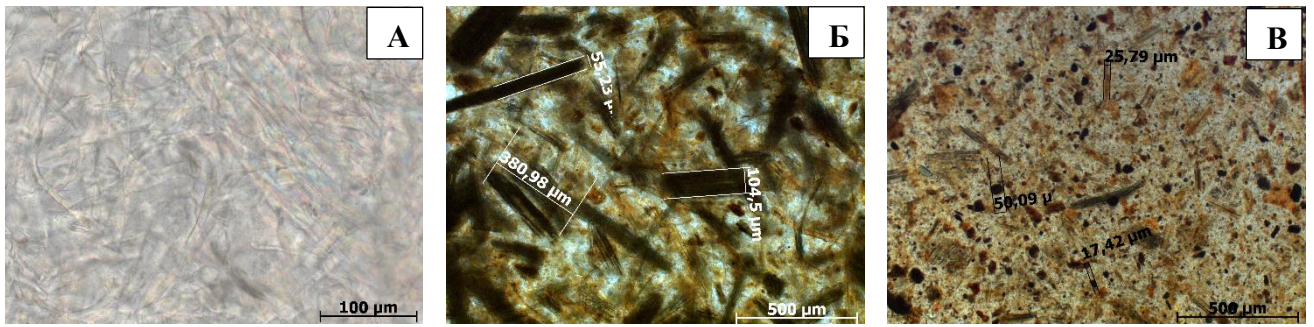
Компаундирование компонентов осуществлялось при температуре  $(190\pm 2)^\circ\text{C}$  и скорости вращения роторов 30 об/мин. Масса суммарной навески для всех композиций составляла 20 г. В смесительную камеру в соответствии с рецептурой композиции загружалась навеска иПП и выдерживалась до полного плавления иПП, после чего добавлялась навеска ПЭНП. Продолжительность смешения полимеров составляла 5 минут. В случае компаундирования полимеров с наполнителями следующим этапом являлось добавление к расплаву полимеров навески подготовленного наполнителя с последующим смешением в течение 10 минут.

В течение всего времени нахождения композиции в смесительной камере осуществлялся её продув газообразным аргоном (ГОСТ 10157 [158]) во избежание окислительной деструкции полимеров в процессе компаундирования. Степень окисления иПП, ПЭНП и их смесей контролировалась по полосе поглощения  $1720\text{ см}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям карбонильных групп, образующихся при окислении полимеров.

После окончания цикла смешения полученные композиции извлекали из смесительной камеры и подвергали охлаждению на воздухе при температуре  $(25\pm 2)^\circ\text{C}$  до их полного остывания. Далее образцы композиций измельчали с помощью ножевой мельницы РМ 120 (Россия).

Пленочные образцы получали прессованием измельченного материала на ручном гидравлическом прессе ПРГ-10 с электронным блоком для нагрева плит (Россия) при температуре  $190^\circ\text{C}$  и давлении 7.8МПа ( $80\text{ кгс/см}^2$ ) на целлофановой подложке (ГОСТ 7730-89 [159]). После прессования образцы подвергались закалке в воде при температуре  $(22\pm 2)^\circ\text{C}$ , с целью уменьшения размеров кристаллитов в образце. В результате были получены пленочные образцы круглой формы диаметром 7 см и толщиной  $(130\pm 10)$  мкм.

Макро-структура наполненных композиционных материалов во многом определяется ориентацией частиц наполнителя в полимерной матрице. Методом рентгеноструктурного анализа показана преимущественно плоскостная ориентация кристаллических образований полимеров параллельно поверхности пленочного образца, как для двойных, так и для тройных композиций, что объясняется технологическими особенностями получения пленочных образцов. На микрофотографиях ПЭНП, наполненного целлюлозой (А), льном (Б), и пшеницей (В), также отчетливо видна ориентация частиц параллельно поверхности пленки (рисунок 7). Показано, что форма частиц наполнителей сохраняется при их введении в полимерную матрицу. Важно также отметить, что при съемке в отраженном свете поверхность образцов всех композиций представляет собой гладкую поверхность без выхода частиц наполнителя, то есть частицы наполнителя закапсулированы в полимерной матрице.



**Рисунок 7.** Микрофотографии в проходящем свете пленочных материалов на основе ПЭНП с наполнением 30 мас%: **А** – целлюлозы, **Б** – льна; **В** – пшеницы (проходящий свет, увеличение 50х и 200х)

## 2.3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Поставленные в работе задачи решали традиционными и современными методами исследования с привлечением широкого спектра оборудования лаборатории физико-химии композиций синтетических и природных полимеров и центра коллективного пользования ИБХФ РАН, отдела полимерных и композиционных материалов ИХФ РАН, кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов МИТХТ им. М.В. Ломоносова, а также лаборатории катализа полимеризационных процессов ИПХФ РАН. Микологические испытания проводили на базе кафедры микологии и альгологии МГУ им. М.В. Ломоносова. Основные расчеты, графики и диаграммы были выполнены с помощью программного обеспечения OriginLab Data Analysis and Graphics Software, Microsoft Excel и Peak Explorer.

### 2.3.1. Анализ молекулярно-массовых параметров

С помощью гельпроникающей хроматографии (ГПХ) на установке Waters 150C GPC (США), предоставленной лабораторией катализа полимеризационных процессов ИПХФ РАН, были определены параметры молекулярно-массового распределения (ММР) исходных полиолефинов [160]. Температура испытания составляла 140°C, в качестве растворителя использовали 1,2,4-трихлорбензол. На основе полученных данных были построены кривые молекулярно-массового распределения полимеров, определены среднечисленная молекулярная масса ( $M_n$ ) (формула (5)), среднемассовая молекулярная масса ( $M_w$ ) (формула (6)), и индекс полидисперсности ( $PDI$ ) (формула (7)).

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i} \quad (5), \quad \overline{M}_w = \frac{\sum n_i \cdot M_i^2}{\sum n_i \cdot M_i} \quad (6), \quad PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad (7),$$

где  $n_i$  – количество  $i$  молекул массой  $M_i$  [161].

### 2.3.2. Определение реологических характеристик

От реологических характеристик исходных компонентов зависит качественное смешение с получением однородной смеси [162]. Для подбора компаундируемых марок иПП и ПЭНП, а также подходящих условий приготовления композитов проводили анализ реологических свойств расплавов иПП и ПЭНП. Исследование осуществляли с помощью капиллярного вискозиметра ИИРТ-5 (Россия) согласно ISO 1133 [163] при температуре  $(190 \pm 2)^\circ\text{C}$ , соответствующей температуре переработки композиций. Использовался капилляр диаметром 2,095 мм и длиной 16

мм. Для анализа совместимости иПП и ПЭНП используемых марок, проводили анализ с использованием грузов разных масс – 1.2, 2.16, 3.8, 5.0, 8.9, 21.6 кг. Полученные данные использовали для построения кривых течения исследуемых иПП и ПЭНП, представляющих собой зависимости логарифма скорости сдвига ( $lg \gamma$ ) от логарифма напряжения сдвига ( $lg \tau$ ). Напряжение сдвига ( $\tau$ ) определялось исходя из массы грузов и характеристик используемого вискозиметра по формуле:

$$\tau = \frac{9,81 \cdot m \cdot d_k}{\pi \cdot d_n^2 \cdot l_k} \quad (8),$$

где  $\tau$  – напряжение сдвига, Н/м<sup>2</sup>;  $m$  – масса груза, кг;  $d_k = 2.095 \cdot 10^{-3}$  м – диаметр капилляра, см;  $l_k = 16 \cdot 10^{-3}$  м – длина капилляра;  $d_n = 9.54 \cdot 10^{-3}$  м – диаметр поршня [163].

Скорость истечения расплава ( $\gamma$ ) полимера вычисляется по формуле Степанова-Шленского [162]:

$$\gamma = \frac{d_n^2}{4 \cdot r_k^3} \cdot \frac{h}{t} \quad (9),$$

где  $\gamma$  – скорость сдвига, с<sup>-1</sup>;  $d_n = 9.54 \cdot 10^{-3}$  м – диаметр поршня;  $r_k = 1.048 \cdot 10^{-3}$  м – радиус капилляра;  $h$  – высота перемещения (ход) поршня, м;  $t$  – время истечения расплава, с.

Согласно закону Ньютона, была определена эффективная вязкость ( $\eta$ ) [164]:

$$\tau = \eta \cdot \gamma \quad (10),$$

где  $\eta$  – коэффициент вязкости, Н·с/м<sup>2</sup> или Па·с;  $\tau$  – напряжение сдвига, Н/м<sup>2</sup>, Па;  $\gamma$  – скорость сдвига, с<sup>-1</sup>.

Значения характеристической вязкости ( $[\eta]$ ) определялись согласно методике, разработанной сотрудниками ИХФ РАН [165]. По формуле Моральо были определены значения средневязкостных молекулярных масс для иПП и ПЭНП [162]:

$$[\eta] = 1,58 \cdot 10^{-14} \cdot M_v^{0.77} \quad (11),$$

где  $[\eta]$  – характеристическая вязкость;  $M_v$  – молекулярная масса полимера.

Показатель текучести расплава (ПТР) определялся по массе расплава полимера ( $\gamma$ ), истекаемого за 10 минут через капилляр вискозиметра. Температура испытания составляла 190°C, массы грузов – 2.16 и 5 кг. Анализ изменения ПТР в зависимости от соотношения иПП/ПЭНП в матрице и вида наполнителя позволил не только выявить изменение реологических характеристик, но и показать возможность переработки разработанных композиций на стандартном технологическом оборудовании.

### 2.3.3. Ультрафиолетовая спектроскопия (УФ)

С целью установления оптимального режима переработки смесевых композиций был произведен анализ антиоксидантов в используемых иПП и ПЭНП спектрофотометрическим способом. Измерение светопоглощения образцов производилось на спектрофотометре Shimadzu UV-3101PC (Япония) в ультрафиолетовой и видимой областях от 220 до 900 нм.

### 2.3.4. Инфракрасная спектроскопия (ИК)

Метод инфракрасной спектроскопии использовался в работе для анализа химического состава наполнителей, а также контроля изменений химического состава образцов под действием таких факторов, как окисление, воздействие культур плесневых грибов и комплексное воздействие в условиях почвенного грунта. Оптическая плотность и площадь полос поглощения определялись с помощью ИК-Фурье спектрометра средней области инфракрасного спектра Perkin Elmer Spectrum 100 (Германия). Спектры снимали при температуре  $(22\pm 2)^\circ\text{C}$  в диапазоне длин волн  $4600\leq\nu\leq 650\text{ см}^{-1}$  в отраженном свете методом неполного внутреннего отражения (МНПВО).

По полосе поглощения  $3330\text{ см}^{-1}$  судили о валентных колебаниях гидроксильных групп, связанных водородными связями [166]. Динамику окислительной деструкции контролировали по полосам поглощения  $1712$  и  $1742\text{ см}^{-1}$ , соответствующим колебаниям карбонильных групп (C=O) [167]. Контроль полос  $1650$ ,  $1577$ ,  $1540\text{ см}^{-1}$ , отвечающих за колебания карбонильных и ацетилированных аминогрупп и деформационные колебания N-H групп в амидах, соответственно, позволил судить о приросте биомассы микроорганизмов в процессе деградации материалов [168].

Значения оптической плотности ( $D$ ) в максимуме для соответствующей полосы поглощения, ограниченной базовой линией, были отнесены к значениям  $D$  структурно-нечувствительной полосы поглощения  $1455\dots 1465\text{ см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям метиленовых  $\text{CH}_2$ -групп полиолефинов. Согласно литературе [169-170], коэффициенты экстинкции иПП и ПЭНП на этой частоте ИК-излучения близки, что определяет правомерность её использования для расчёта относительной интенсивности и площади других полос поглощения. Для математической обработки полученных данных было использовано программное обеспечение ACDLabs.

### 2.3.5. Термогравиметрический анализ (ТГА)

Поскольку создание композиционного материала предполагает смешение наполнителя с полимерами при повышенной температуре, исследование термической устойчивости наполнителей имеет важное значение для определения их устойчивости к термоокислительной деструкции. Для изучения этого показателя был проведен термогравиметрический анализ измельченных наполнителей в воздушной среде с помощью дериватографа NETZSCH TG 209 F1 Iris (Германия). Скорость нагрева составляла 20°С/мин, анализируемый температурный интервал 25...800°С.

### 2.3.6. Оптическая микроскопия

Исследование структуры материалов, а также определение степени развития микроорганизмов на наполнителях и композиционных материалах проводили с помощью метода оптической микроскопии. Микрофотографии образцов были получены с помощью оптического микроскопа Axio Imager Z2m, Carl Zeiss (Германия) с программным обеспечением Axio Vision при увеличении 50х, 200х, 500х в проходящем и отраженном свете.

Определялись такие структурные особенности, как размеры и форма частиц, а также степень равномерности распределения частиц наполнителя в полимерной матрице. По соотношению длины частиц ( $L$ ) к их диаметру ( $D$ ) определяли их характеристическое отношение ( $XO=L/D$ ).

### 2.3.7. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)

Исследование теплофизических характеристик образцов (температура плавления и кристаллизации, степень кристалличности, энтальпии процессов) и поведение полимеров при плавлении и кристаллизации проводилось с помощью дифференциального сканирующего микрокалориметра ДСМ-10ма (Россия). Нагревание и охлаждение образцов осуществлялось в температурном диапазоне 40...200°С при скорости сканирования 8 град/мин. Для получения кривых охлаждения образцы нагревали до температуры 200°С, выдерживали при этой температуре в течение 5 минут, затем охлаждали со скоростью 8 град/мин до 40°С. Отдельные эксперименты были выполнены при скоростях охлаждения 2, 4, 16 град/мин. Навеска образца составляла (10±0.1) мг. Температурную шкалу и энтальпию плавления калибровали по стандартному образцу индия (температура плавления  $T_{пл} = 156.6^{\circ}\text{C}$ , удельная теплота плавления  $\Delta H = 28.44$  Дж/г). Температуры плавления  $T_{пл}$  и кристаллизации  $T_{кр}$  определяли по

эндотермическому максимуму пика плавления и экзотермическому максимуму пика кристаллизации на термограммах ДСК, соответственно. Также были получены зависимости доли кристаллической фазы от температуры охлаждения образцов композитов. Теплоту плавления образцов  $\Delta H_i$  рассчитывали из площади пика плавления, ограниченной базовой линией. Для расчета степени кристалличности  $\chi_{ПП}$  и  $\chi_{ПЭ}$  использовали формулу [172]:

$$\chi = \frac{\Delta H_i}{\Delta H_o} \cdot 100 \quad (12),$$

где  $\Delta H_i$  – удельная теплота плавления в расчете на содержание полимера  $i$  (иПП или ПЭНП) в смеси;  $\Delta H_o(ПП) = 147$  Дж/г – удельная теплота плавления полностью кристаллического ПП [173];  $\Delta H_o(ПЭ) = 293$  Дж/г – удельная теплота плавления полностью кристаллического ПЭ [174].

Полуширину пиков плавления ( $b/2$ ) рассчитывали на середине высоты, опущенной из максимума пика к базовой линии. По отношению площадей по обе стороны от опущенной высоты определяли асимметрию пика плавления (отношение доли низкотемпературной к доли высокотемпературной части). Для расчета доли низкоплавких кристаллитов ( $\chi_{\text{низкоплав.кр}}$ ) строили касательную к верхней части пика плавления, затем находили отношение площади пика, отсеченной касательной к общей площади пика, ограниченной базовой линией. Каждое значение теплофизических параметров было получено усреднением 5 измерений.

### 2.3.8. Рентгеноструктурный анализ (РСА)

Фазовый анализ образцов и определение типа кристаллической решетки полимеров и целлюлозы проводили методом рентгеноструктурного анализа (РСА) с использованием дифрактометра с линейным координатным детектором (Россия). Использовали монохроматическое излучение  $\text{CuK}\alpha$  с длиной волны 0.1542 нм. Измерения проводили в области больших углов рассеяния ( $5 < 2\theta < 35^\circ$ ) «на просвет» с шагом сканирования  $0.05^\circ$ . Расстояние от образцов до плоскости регистрации составляло 140 мм. Экспериментальные кривые рентгеновского рассеяния для каждого образца умножали на коэффициент поглощения  $K_{\text{погл}}$ , полученный для этого образца, и вычитали фоновое рассеяние, измеренное без образца.

Тип кристаллической решетки определяли по положениям дифракционных пиков на дифрактограммах образцов. Степень кристалличности (индекс кристалличности) иПП, ПЭНП и целлюлозы вычисляли по формуле Кавеша и Шульца [20]:

$$\chi_{\text{index}} = \frac{I_c}{(I_c + I_a)} \times 100 \quad (13),$$

где  $I_c$  – интегральная интенсивность от всех рефлексов, принадлежащих кристаллитам;  $I_a$  – интегральная интенсивность аморфного гало;  $(I_c + I_a)$  – полная интенсивность рефлексов.

Мнимый размер кристаллитов ( $L_{cr}$ ) рассчитывали по уравнению Шеррера [20]:



$$L_{cr} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (14),$$

где  $K = 0.94$  – безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера);  $\lambda = 0.1542$  нм – длина волны рентгеновского излучения;  $\beta$  – ширина характерного кристаллического рефлекса на половине высоты (в радианах);  $\theta$  – угол дифракции характерного кристаллического рефлекса.

### 2.3.9. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (метод парамагнитного зонда) (ЭПР)

Молекулярную динамику в аморфных областях полимеров исследовали с помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (метод парамагнитного зонда) (ЭПР) [174]. Исследование проводили на спектрометре электронного парамагнитного резонанса ЭПР-В (Россия) [175]. Стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО-1) вводили в пленки из паров при 30°C. Вращательную подвижность зонда определяли по времени корреляции  $\tau_c$ , используя формулу [176]:

$$\tau_c = 0,65 \cdot 10^{-10} \left( \sqrt{\frac{I_+}{I_-}} - 1 \right) \cdot \Delta H_+ \quad (15),$$

где  $I_+$  и  $I_-$  – интенсивности первого и третьего пиков на ЭПР-спектре;  $\Delta H_+$  – полуширина компоненты ЭПР-спектра, расположенной в слабом поле.

Количество сорбируемого радикала аморфной фазой полимеров оценивали по площади ЭПР-спектров, нормированной на долю аморфной фазы в образце [177]. Доля аморфной фазы вычислялась исходя из степени кристалличности, рассчитанной на основе данных ДСК.

Энергию активации определяли по тангенсу угла наклона прямых температурных зависимостей логарифма времени корреляции  $\lg \tau_c$  от обратной температуры  $1/T \cdot 10^3$ , полученным экспериментально в диапазоне 20...90°C [175].

### 2.3.10. Метод термического окисления

Лабораторный метод термического окисления материалов моделирует процесс окисления полимерных композиций, происходящий в окружающей среде под действием кислорода. Причем наполнитель, в зависимости от структуры и химического состава, может либо замедлять, либо ускорять окисление полимерной матрицы.

Как правило, эксперименты по термическому окислению полимерных материалов проводят при повышенной температуре [178], так как в этом случае сокращается индукционный период, а скорость окисления возрастает. Однако для моделирования условий окружающей среды,

необходимо проведение твердофазного окисления. С помощью метода ДСК была установлена температура начала плавления исследуемого ПЭНП, которая составила 90°C.

В работе проводилось исследование кинетики окисления ПЭНП и наполненных композитов на его основе на манометрической установке с поглощением летучих продуктов окисления твердым КОН [179] при давлении кислорода 500 мм рт. ст. Температурный режим составлял 85°C, поскольку скорость химических реакций при этой температуре достаточно велика, а плавления кристаллических областей ПЭНП не происходит. Образцы помещались в сосуды, в которые под давлением подавался кислород. Интенсивность поглощения материалами кислорода фиксировалось с определенным временным интервалом.

### 2.3.11. Определение объемной плотности наполнителей

Объемная (насыпная) плотность дисперсного материала – это его плотность в неуплотненном состоянии, которая учитывает не только объем самих частиц материала, но и пространство между ними. Данный показатель является важной технологической характеристикой наполнителей. Насыпную плотность наполнителя рассчитывали по **формуле (16)**:

$$\rho_{\text{нас}} = \frac{m}{V} = \frac{m}{100} \quad (16),$$

где  $m$  – масса определенного количества измельченного наполнителя фракцией менее 80 мкм (г), который в свободно насыпанном состоянии полностью заполняет мерный цилиндр объемом  $V=100 \text{ см}^3$ . Испытания проводили при температуре  $(22\pm 2)^\circ\text{C}$  и относительной влажности воздуха  $(70\pm 5)\%$ .

### 2.3.12. Определение доли растворимой в воде фракции наполнителей

Содержание в наполнителе растворимой в воде фракции оказывает влияние на изменение массы и состава композитов под действием различных факторов. Для прогнозирования устойчивости композитов к влаге проводилось определение доли растворимой в воде фракции измельченных наполнителей, а также наполнителей в составе пленочных образцов композитов (степень вымывания). Испытания проводились в термостате при температуре  $(30\pm 2)^\circ\text{C}$  в объеме дистиллированной воды 10 мл в течение 28 суток. Навеска испытываемых образцов составляла 10 г. После экспонирования образцов в воде в течение 30 суток профильтрованный наполнитель и пленочные образцы доводили до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре

(100±2)°C, взвешивали на аналитических весах. По соотношению масс исходного образца и образца после экспонирования в воде определяли долю растворимой в воде фракции.

### 2.3.13. Метод водопоглощения

Высокие показатели водопоглощения материалов способны повысить биодоступность для микроорганизмов растворимых и подверженных гидролизу веществ, содержащихся в композите. Кинетика поглощения образцами дистиллированной воды исследовалась в термостате при температуре (30±2)°C в соответствии с DIN EN ISO 62:2008 [180]. Через определенные временные интервалы образцы извлекали из воды, промокали фильтровальной бумагой, взвешивали и помещали обратно. Опыт проводился в течение 28 суток по достижению материалами равновесного водопоглощения. Исходя из доли растворимой в воде фракции композитов была определена степень водопоглощения с учетом растворимой фракции наполнителей в составе композитов.

### 2.3.14. Определение краевого угла смачивания

Для анализа гидрофильности поверхности материалов определяли краевой угол смачивания образцов по проекции капли дистиллированной воды на поверхности, используя формулу [181]:

$$\cos \theta = \frac{\left(\frac{d}{2}\right)^2 - h^2}{\left(\frac{d}{2}\right)^2 + h^2} \quad (17),$$

где  $d$  – диаметр основания капли;  $h$  – высота капли.

Значения были получены усреднением 7 измерений. Образец закрепляли на предметном стекле и с помощью автоматического дозатора наносили на поверхность 20 мкл дистиллированной воды. По изображению капли, полученному с помощью цифрового фотоаппарата Nikon Coolpix 4500, определяли высоту и диаметр основания капли с использованием программного обеспечения Adobe Photoshop CS2.

### 2.3.15. Метод определения плотности

Плотность материалов оказывает значительное влияние на показатель водопоглощения, а также подверженность материалов биодеструкции. Плотность пленочных образцов композиций измеряли методом гидростатического взвешивания с помощью аналитических весов KERN ALT

220-4М (Германия) с приставкой для определения плотности материалов при температуре  $(25\pm 2)^\circ\text{C}$  в соответствии с ГОСТ 15139 [182]. Значения плотности рассчитывали исходя из экспериментальных данных взвешивания по формуле:

$$\rho_{\text{обр}} = \frac{m_{\text{в}}}{m_{\text{ж}}} + \rho_{\text{ж}} \quad (18),$$

где  $\rho_{\text{обр}}$  – плотность образца;  $\rho_{\text{ж}} = 0.8070 \text{ г/см}^3$  – плотность рабочей жидкости (этилового спирта 95 мас%);  $m_{\text{в}}$  и  $m_{\text{ж}}$  – массы образца в воздухе и в рабочей жидкости, соответственно.

Исходя из значений плотности образцов и степени кристалличности полимеров, определённой по ДСК, определяли плотность аморфных областей композитов, используя справочные значения плотности полностью кристаллических ПП и ПЭ –  $0,936 \text{ г/см}^3$  [183] и  $0,999 \text{ г/см}^3$  [184], соответственно.

### 2.3.16. Исследование деформационно-прочностных характеристик

Испытания по определению деформационно-прочностных свойств пленочных образцов при растяжении проводили на разрывной машине РМ-10 (Россия) с программным обеспечением «Stretch Test» в соответствии со стандартами BS EN ISO 527-1 [185] и BS EN ISO 527-3 [186]. Скорость нагружения составляла  $100 \text{ мм/мин}$ . Образцы для испытания получали из пленок с помощью вырубного прессы. Форма образцов соответствовала типу 1В (EN ISO 527-3), рабочая длина составляла  $40 \text{ мм}$ . Количество исследуемых образцов композиции каждого состава составляло 7. Экстремальные значения были исключены из итоговых результатов.

По полученным диаграммам растяжения определяли предел прочности ( $\sigma_p$ ) и относительное удлинение ( $\varepsilon_p$ ) при разрыве, а также предел текучести ( $\sigma_m$ ) с соответствующим ему значением относительного удлинения ( $\varepsilon_m$ ). Предел текучести определяли в первый момент роста деформации, происходящего без увеличения нагрузки, а при отсутствии его – в момент образования на образце местного сужения – шейки. В случаях, когда на диаграмме напряжений отсутствовала выраженная площадка текучести, определяли условный предел текучести  $\sigma_{0,2}$  – напряжение, при котором относительные остаточные деформации равны  $0.2\%$ .

В области упругих деформаций рассчитывали модуль упругости ( $E_{\text{упр}}$ ) согласно формуле:

$$E_{\text{упр}} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \times 100 \quad (19),$$

где  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  – напряжения, соответствующие значениям относительного удлинения  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  на диаграммах растяжения.

### 2.3.17. Микробиологические испытания наполнителей

Возможность применения наполнителей в качестве добавок, ускоряющих биодеструкцию полиолефинов, определяли по степени развития культур плесневых грибов на водных и агаризованных средах с 30 мас% наполнителей в соответствии с ГОСТ 9.049 [187] и ISO EN 846 [188]. В эксперименте были использованы тест-культуры плесневых грибов *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus*, *Penicillium chrysogenum*, *Aspergillus flaus*, *Penicillium chyclopium*, *Paecilomyces variotii* из коллекции кафедры микологии и альгологии МГУ им. М.В. Ломоносова. В обоих случаях культуры росли только на питательных веществах, содержащихся в субстрате – наполнителе. Дополнительного источника питания не использовалось. В качестве контрольных сред использовались агаризованные среды Чапека и сусло-агар на основе солодового экстракта.

Были подготовлены субстраты для засева чистых культур. Для эксперимента на водных средах были приготовлены растворы бидистиллированной воды с содержанием 30 мас% измельченных наполнителей. Для эксперимента на агаризованных средах был приготовлен раствор бидистиллированной воды с 2 мас% сухого агара, после стерилизации раствора в него было добавлено 30 мас% измельченного наполнителя. Далее подготовленные субстраты подвергались выстаиванию в течение 1 суток и автоклавированию при давлении 1 атм. при температуре 121°C в течении 30 мин. После чего осуществлялся разлив субстрата в пробирки и чашки Петри для эксперимента на водных и агаризованных средах, соответственно. Споры чистых культур были засеяны на среды уколom.

Инкубация зараженных тест-культурами сред производилась в условиях относительной влажности более 90% и температуре (25±2)°C. Инкубационный период для агаризованных и водных сред составлял 28 и 14 суток, соответственно, с периодическим контролем через 2, 5, 8, 11, 14, 21 суток. После инкубационного периода оценивали степень развития плесневых грибов на поверхности по балльной шкале [189] (таблица 6). На агаризованных средах определяли линейный рост посевных колоний грибов согласно радиусу колоний от места посева до конца зоны роста мицелия. На водных средах определяли прирост биомассы микромицетов спустя 14 суток после засева чистых культур и изменение водородного показателя (pH) среды. Для прироста биомассы выросший мицелий грибов был отфильтрован на качалке, высушен и взвешен.

### 2.3.18. Микробиологические испытания материалов

Из литературных данных [190] известно, что наиболее значимыми почвенными биодеструкторами являются грибы, вклад бактерий в этот процесс значительно меньше. Для предварительной оценки биоповреждаемости композиционных материалов под действием факторов окружающей среды проводили модельный эксперимент с применением чистых тест-культур плесневых грибов. Интенсивность биообрастания композиционных материалов оценивалась по степени развития на поверхности пленочных образцов тест-культур плесневых грибов *Aspergillus niger*, *Penicillium chrysogenum*, *Trichoderma viride* и *Paecilomyces variotii* в соответствии с ГОСТ 9.049 [187] и ISO EN 846 [188]. Применяемые культуры способны использовать в качестве источника питания не только целлюлозосодержащие материалы, лигнин и крахмал, но и многие синтетические пластмассы [190-192].

Испытание предусматривало заражение образцов спорами культур плесневых грибов с последующей выдержкой в условиях, благоприятных для прорастания спор и роста плесневых грибов (камере влажности). Заражение спорами плесневых грибов проводилось без использования дополнительной питательной среды. Водные суспензии спор микромицетов были приготовлены на основе бидистиллированной воды с концентрацией спор  $1 \times 10^5$  спор/мл (титр рассчитан по камере Горяева). Образцы помещали во влажную камеру, в качестве которой был использован эксикатор, и с помощью автоматического дозатора наносили на поверхность образцов суспензии спор (100 мкл). Каждый штамм грибов подвергался инкубации в отдельной камере. Инкубация образцов производилась в условиях относительной влажности более 90% и температуре  $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$  в течение 84 суток с промежуточным осмотром через 28 и 56 суток.

После инкубационного периода интенсивность биообрастания композиционных материалов, а также физические дефекты, вызванные ростом плесневых грибов, определяли визуально и с помощью оптического микроскопа Axio Imager Z2m при увеличении 50x, 200x, 500x в проходящем и отраженном свете. Степень развития плесневых грибов на поверхности каждого образца оценивали по балльной шкале в соответствии с ISO EN 846 [198] (таблица 6).

После оценки интенсивности биообрастания образцы доводили до постоянной массы, после чего определяли массу образцов с грибным мицелием. Затем очищали образцы путем промывания в этиловом спирте (95 мас%) и высушивали до постоянной массы. Прирост биомассы грибов определяли по разнице масс образца с грибным мицелием и очищенного образца. Анализ изменения химического состава поверхности очищенных от мицелия образцов проводили с помощью ИК-спектроскопии (метод МНПВО).

**Таблица 6.** Оценка интенсивности биообрастания материала культурами плесневых грибов

Степень развития плесневых грибов (баллы)	Оценка материала
0	Материал не является питательной средой, нейтрален, грибоустойчив. Роста не наблюдается
1	Рост грибов не заметен невооружённым глазом, однако следы роста отчетливо видны под микроскопом
2	Материал содержит питательные вещества, которые обеспечивают незначительное развитие грибов. Рост грибов локализуется в нескольких местах, охватывая в целом не более 25% поверхности образца
3	Рост спор распределен более или менее равномерно на многих участках, охватывая в целом не более 50% поверхности
4	Рост отчетливо виден невооруженным глазом и занимает более 50% поверхности. Материал содержит достаточное количество питательных веществ, которые благоприятствуют развитию грибов
5	Очень сильный рост грибов, мицелий покрывает всю поверхность материала

### 2.3.19. Почвенный тест материалов в стационарных условиях (лабораторные испытания)

Для комплексного изучения биодеструкции материалов проводили почвенный тест на восстановленном грунте. Восстановленный грунт моделирует реальную почву, при этом нивелируется разница между различными типами грунтов, обеспечивается высокая воспроизводимость результатов. Наиболее подходящим российским стандартом, характеризующим разложение полимерных материалов в грунте, является ГОСТ 9.060 «Единая система защиты от коррозии и старения. Ткани. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разрушению» [193]. Данный стандарт распространяется как на натуральные, так и на синтетические ткани.

Грунт для испытаний был приготовлен из конского навоза, садовой земли и песка, взятых в равных количествах по массе в соответствии с ГОСТ 9.060 [193]. Грунт помещался в ящики, толщина слоя при этом составляла  $30 \pm 5$  см. Влажность поддерживали на уровне  $60 \pm 5\%$  с помощью регулярного полива и замера влажности специальным щупом-измерителем ЕТР-301. Ящики с грунтом хранились в лаборатории при температуре воздуха  $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ . Метод испытания заключался в погружении пленочных образцов вертикально в грунт с последующим экспонированием в течение 2, 5, 10, 15, 20 месяцев.

Через определенные временные интервалы образцы извлекали из грунта, очищали от почвы и доводили до постоянной массы на воздухе при температуре  $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ . После чего проводился анализ изменения массы и химического состава (ИК-спектроскопия) материалов. Интенсивность

развития почвенных микроорганизмов на материалах исследовалась с помощью оптической микроскопии, балльная оценка производилась согласно ISO EN 846 [188] (таблица 6).

### **2.3.20. Почвенный тест материалов в природных условиях (натурные испытания)**

В реальных условиях окружающей среды температура воздуха в течение года варьируется в широких пределах – 30...+40 °С, естественное орошение нерегулярно, а в грунте помимо почвенных микроорганизмов присутствует почвенная флора и фауна. Для проверки результатов, полученных в лабораторных условиях, был проведен тест в реальных условиях на полигоне (натурные испытания). В Одинцовском районе Московской области был выделен участок в лесной зоне, на котором был снят естественный почвенный слой, вместо которого был помещен восстановленный грунт, подготовленный в соответствии с ГОСТ 9.060 [193]. В данный грунт вертикально помещались пленочные образцы. Поскольку среднегодовая температура в данной географической области ниже 22°С, предполагалось, что скорость биодеструкции образцов будет ниже, чем в лабораторных условиях, поэтому интервалы между проверками были увеличены. Периоды экспонирования составляли 6, 12 и 18 месяцев. Через указанные периоды экспонирования проводился анализ изменения массы, химического состава и степени развития почвенных микроорганизмов.



### ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1. ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОНЕНТОВ КОМПОЗИЦИЙ

##### 3.1.1. Структура и свойства исходных компонентов композиций

Свойства композиционных материалов в большой степени определяются химическим составом и свойствами индивидуальных компонентов, что обуславливает необходимость исследования свойств исходных полимеров и наполнителей. Кроме того, с целью прогнозирования поведения компонентов при их компаундировании требуется анализ технологических свойств сырьевых материалов. Результаты исследования основных свойств гомополимеров иПП и ПЭНП приведены в **таблице 7**.

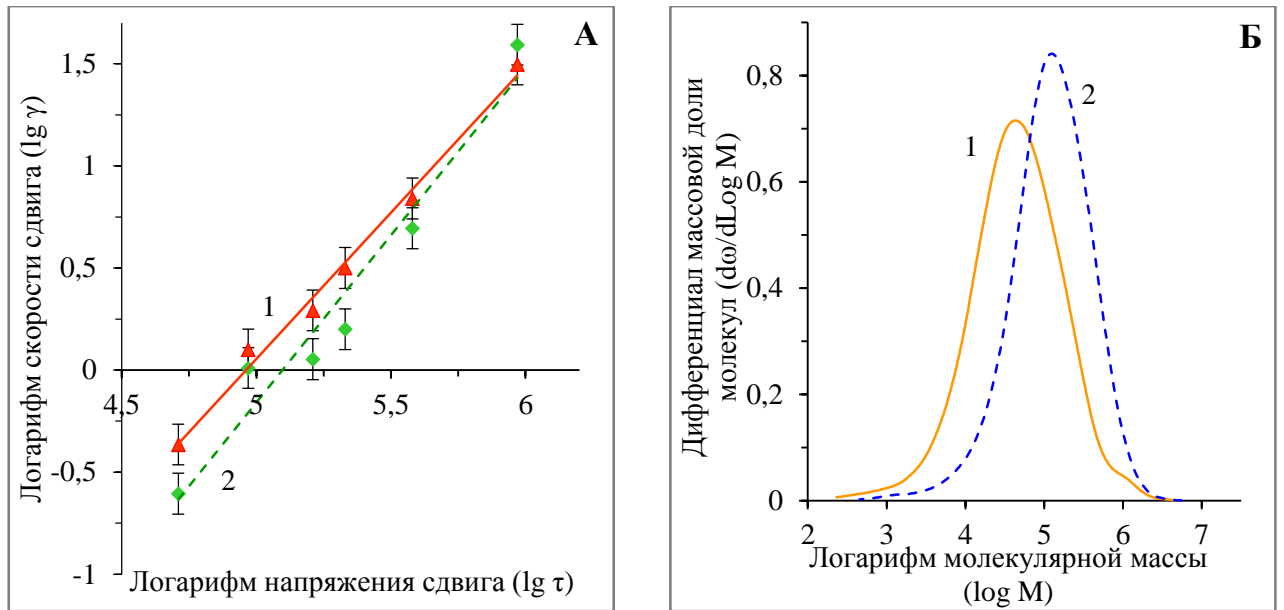
**Таблица 7.** Характеристика иПП и ПЭНП, применяемых для изготовления композиций

№ п/п	Наименование показателя	Метод определения	иПП	ПЭНП
1	ПТР, г/10мин ( $\Delta \pm 0.1$ г)	Капиллярная вискозиметрия (190°C, 5 кг)	5.9	6.5
2	Реологические характеристики	Капиллярная вискозиметрия	$\eta_{эф} = 12.7 \times 10^4$ Н/м <sup>2</sup> ·с [ $\eta$ ] = 4.51 см <sup>3</sup> /г $M_v = 6.12 \times 10^5$	$\eta_{эф} = 6.3 \times 10^4$ Н/м <sup>2</sup> ·с [ $\eta$ ] = 2.86 см <sup>3</sup> /г $M_v = 3.39 \times 10^5$
3	Молекулярно-массовые характеристики	Капиллярная вискозиметрия, ГПХ	$M_w = 2.1 \times 10^5$ $M_n = 4.6 \times 10^4$ PDI= $M_w/M_n = 4.7$	$M_w = 1.0 \times 10^5$ $M_n = 1.5 \times 10^4$ PDI= $M_w/M_n = 6.9$
4	Плотность, г/см <sup>3</sup> ( $\Delta \pm 0.002$ г/см <sup>3</sup> )	Гидростатическое взвешивание	0.8830	0.9190
5	Температуры начала, максимума и конца плавления, °C ( $\Delta \pm 0.5$ °C)	ДСК	$T_{нач.пл} = 139.0$ $T_{макс.пл} = 164.5$ $T_{кон.пл} = 171.5$	$T_{нач.пл} = 86.0$ $T_{макс.пл} = 107.0$ $T_{кон.пл} = 113.5$
6	Температуры начала, максимума и конца кристаллизации, °C ( $\Delta \pm 0.5$ °C)	ДСК	$T_{нач.кр} = 122.5$ $T_{макс.кр} = 114.5$ $T_{кон.кр} = 104.5$	$T_{нач.кр} = 103.0$ $T_{макс.кр} = 94.5$ $T_{кон.кр} = 70.0$
7	Степень кристалличности, % ( $\Delta \pm 1$ %)	ДСК	59	21
		РСА	42	18

Для выбора подходящих условий приготовления композитов были определены температуры конца плавления полиолефинов (**таблица 7**) и термическая устойчивость используемых наполнителей (**таблица 8**). Для оптимального компаундирования иПП и ПЭНП температура расплава при смешении должна быть на  $(20\pm 5)^\circ\text{C}$  выше конечной температуры плавления наиболее высокоплавкого компонента смеси [194]. Согласно данным ДСК конечная температура плавления более высокоплавкого иПП составляет  $(171.5\pm 0.5)^\circ\text{C}$ , поэтому компаундирование полимеров осуществлялось при температуре  $(190\pm 3)^\circ\text{C}$ .

Было установлено, что полимеры имеют близкие реологические характеристики при температуре  $(190\pm 3)^\circ\text{C}$ . Показатели текучести расплавов иПП и ПЭНП при  $190^\circ\text{C}$  и нагрузке 5 кг составили  $5.9\pm 0.1$  г/10мин и  $6.5\pm 0.1$  г/10мин, соответственно. На **рисунке 8. А** приведены кривые течения расплавов исследуемых в работе иПП и ПЭНП, представляющие собой зависимости логарифма напряжения сдвига ( $\lg \tau$ ) от логарифма скорости сдвига ( $\lg \dot{\gamma}$ ) при температуре  $(190\pm 3)^\circ\text{C}$ . Близкие значения вязкости расплавов полимеров обуславливают возможность получения однородного смесового расплава с малым размером доменов меньшей фазы (менее 1 мкм) [22]. Во избежание окисления полимеров в процессе компаундирования осуществляли продув смесительной камеры газообразным аргоном.

Большое влияние на свойства полимеров оказывает степень неоднородности полимеров по молекулярным массам (полидисперсность полимера). С помощью гельпроникающей хроматографии (ГПХ) получены кривые молекулярно-массового распределения (ММР) иПП и ПЭНП (**Рисунок 8. Б**). Из рисунка видно, что иПП и ПЭНП имеют близкие средние значения молекулярных масс и довольно широкое ММР. Причем, ПЭНП имеет более широкое распределение по молекулярным массам, чем иПП. Таким образом данные ГПХ согласуются в данными капиллярной вискозиметрии: вязкость полимеров с широким ММР уменьшается при увеличении скорости сдвига.



**Рисунок 8.** А – кривые течения расплавов ПЭНП (1) и иПП (2) при температуре 190°C; Б – кривые молекулярно-массового распределения ПЭНП (1) и иПП (2)

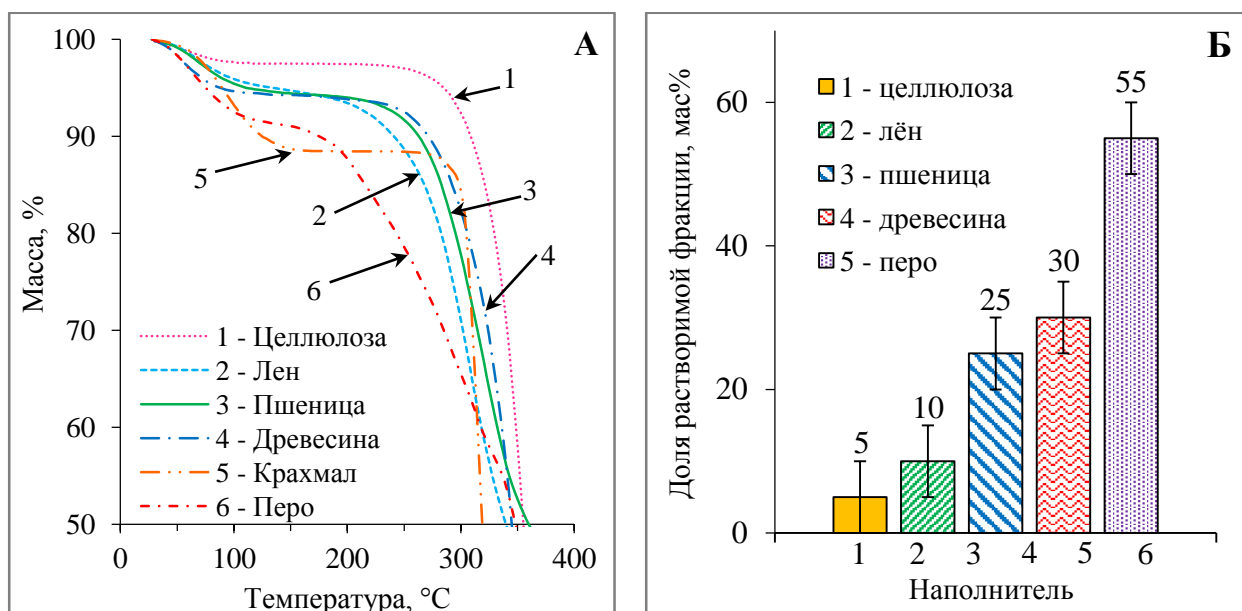
Наиболее важными характеристиками наполнителей для полиолефинов являются их температура разложения, форма и размеры частиц, химический состав, а также скорость биоразложения под действием микроорганизмов. Основные физико-химические свойства наполнителей, исследованные в работе, приведены в **таблице 8**.

**Таблица 8.** Свойства наполнителей, применяемых для изготовления композиций

№ п/п	Наполнитель	Температура начала деструкции (ТГА), °C ( $\Delta \pm 3^\circ\text{C}$ )	Размерные параметры частиц, мкм ( $\Delta \pm 5$ мкм)	Объемная плотность, г/см <sup>3</sup> ( $\Delta \pm 0.01$ г/см <sup>3</sup> )	Доля растворимой в воде фракции при (30±2)°C, мас% ( $\Delta \pm 5$ %)	Индекс кристалличности (кристаллическая/аморфная фазы), D <sub>1423</sub> /D <sub>895</sub> (ИК)	Соотношение холоцеллюлоза/лигнин, D <sub>1370</sub> /D <sub>1510</sub> (ИК)	Соотношение лигнин/гемицеллюлоза, D <sub>1595</sub> /D <sub>1645</sub> (ИК)
1	Целлюлоза	290	L=150...500 D=20...40 ХО≈10	0.11	5	0.76	-	-
2	Лен	240	L=100...400 D=25...50 ХО≈8	0.24	25	1.33	1.14	1.05
3	Пшеница	270	L=80...100 D=20...40 ХО≈3	0.33	30	1.12	1.96	0.64
4	Древесина	275	L=70...120 D=20...40 ХО≈3	0.31	10	0.87	1.05	1.45
5	Крахмал	290	L=10...20 D=10...15 ХО≈1	0.75	образование геля	-	-	-
6	Перо	190	L=10...20 D=10...20 ХО≈1	0.69	55	-	-	-

Температура начала деструкции наполнителей, во избежание изменения их химического состава в процессе компаундирования с полимерной матрицей, должна быть на 15...20°C выше температуры переработки. С помощью метода ТГА были получены термогравиметрические (ТГ) кривые измельченных наполнителей (**Рисунок 9. А**). Установлено, что все наполнители, за исключением гидролизата кератина пера, термически стабильны до 230°C (**таблица 2**), поэтому пригодны для изготовления композиций при 190°C.

Температура разложения гидролизата кератин пера составляет 190°C, что обуславливает возможность получения композиций на его основе при температуре не более 170°C. Таким образом, установлено, что этот наполнитель не может быть использован для изготовления композитов, содержащих иПП (T<sub>кон.плав</sub> = 171.5°C). Принято решение о компаундировании гидролизата кератина пера с ПЭНП при более низкой температуре (140±3)°C.



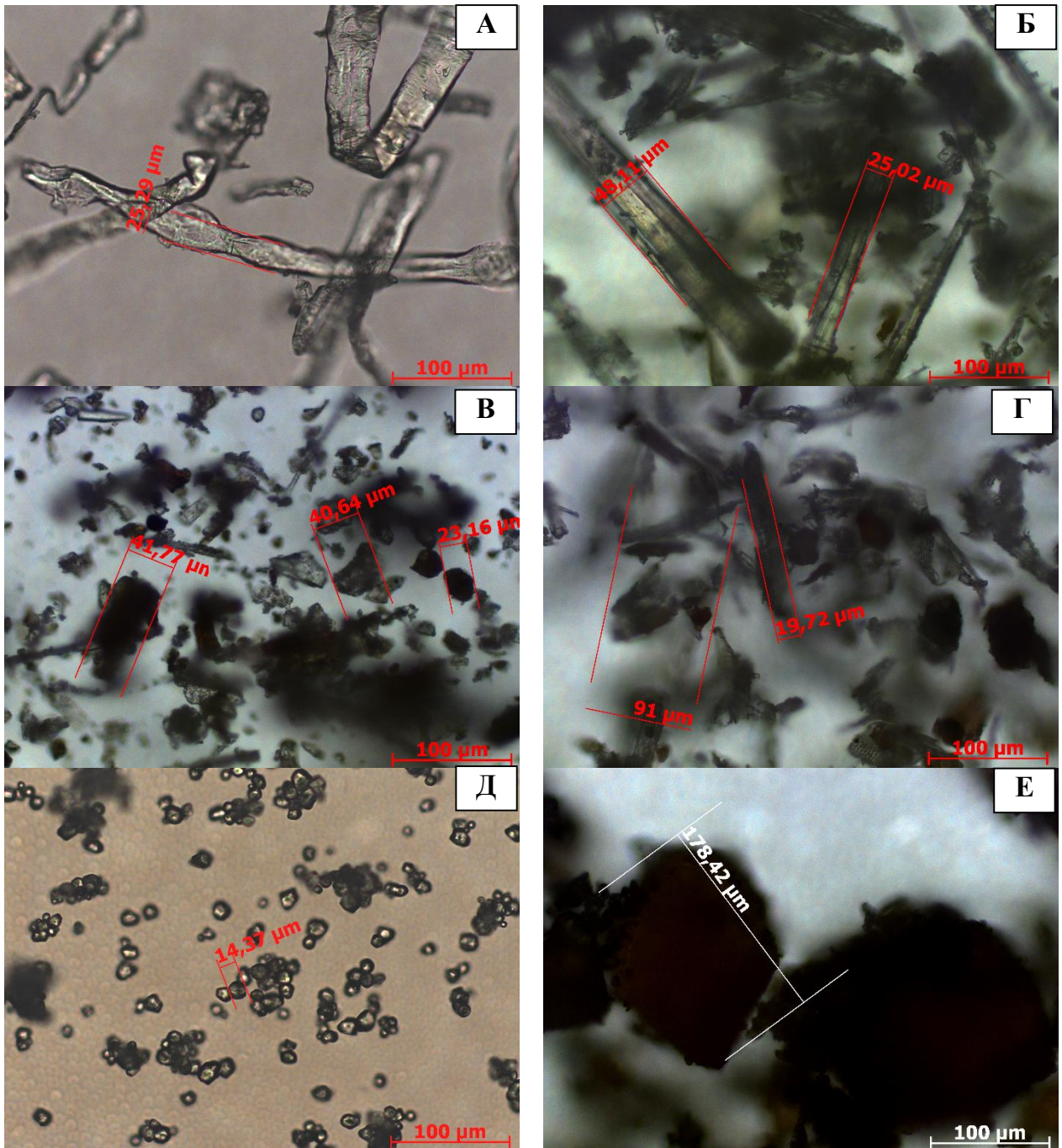
**Рисунок 9. А** – Начальные участки ТГ-кривых (потеря массы) измельченных целлюлозы (1), льна (2), пшеницы (3), древесины (4), крахмала (5), пера (6); **Б** – Доля растворимой в воде фракции измельченных целлюлозы (1), древесины (2), льна (3), пшеницы (4), пера (5), крахмала (6)

Степень дисперсности и размерные параметры частиц наполнителя оказывают значительное влияние на особенности технологии переработки [195], а также структуру и свойства композиционных материалов, в том числе на их способность к биоразложению [101, 135, 195]. С помощью оптического микроскопа в проходящем свете при увеличении 50x и 200x получены микрофотографии измельченных наполнителей (**рисунок 10**), на основании которых рассчитаны средние величины длины (L), диаметра (D) и характеристического отношения (XO=L/D) частиц наполнителей (**таблица 8**).

Согласно полученным микрофотографиям дисперсность и форма частиц не одинаковы для различных наполнителей (**рисунок 10**). Для целлюлозного наполнителя характерны продолговатые мягкие волокна с широким диапазоном величин длины. Частицы измельченных стеблей льна в большей мере представляют собой жесткие продолговатые цилиндрические образования ( $XO \approx 8$ ), также присутствуют округлые частицы малого диаметра. Причем наполнители целлюлоза и лён имеют большую дисперсность по сравнению с другими наполнителями. Размеры и форма частиц измельченной половины пшеницы и древесины схожи, для наполнителей характерна округлая форма частиц ( $XO \approx 3$ ). Крахмал и гидролизат кератина пера представляют собой малые округлые частицы правильной формы с диаметром 10...20 мкм. Следует отметить, что частицы гидролизата кератина пера подвержены слипанию с образованием крупных агломератов размером до 250 мкм, что может обуславливать сложность технологической переработки данного наполнителя.

Объемная (насыпная) плотность определяется дисперсностью наполнителя и представляет интерес прежде всего с технологической точки зрения (**таблица 8**). Наименьшую объемную плотность имеет целлюлоза, что, по-видимому, определяется большой длиной и непрямолинейной формой её частиц. Наибольшей объемной плотностью среди наполнителей характеризуются мелкодисперсные крахмал и гидролизат кератина.

Наличие в наполнителе растворимой в воде фракции оказывает значительное влияние на степень водопоглощения композитов, а также потерю массы образцом композита в результате вымывания наполнителя при его экспонировании в восстановленном грунте. Крахмал набухает в воде с образованием геля. Наиболее высокими значениями растворимости характеризуется наполнитель перо, что может отрицательно сказаться на эффективности применения его в качестве добавок, инициирующих процесс биоразложения полиолефинов (**рисунок 9.Б**).



**Рисунок 10.** Микрофотографии измельченных наполнителей, полученные с помощью оптического микроскопа в проходящем свете при увеличении 200х: А – целлюлоза порошковая (целлюлоза); Б – стебли масличного льна (лён); В – полва озимой пшеницы (пшеница); Г – древесина еловых пород (древесина); Д – крахмал кукурузный нативный (крахмал); Е – продукт гидролиза кератина пера (перо)

### 3.1.2. Химический состав наполнителей композиций

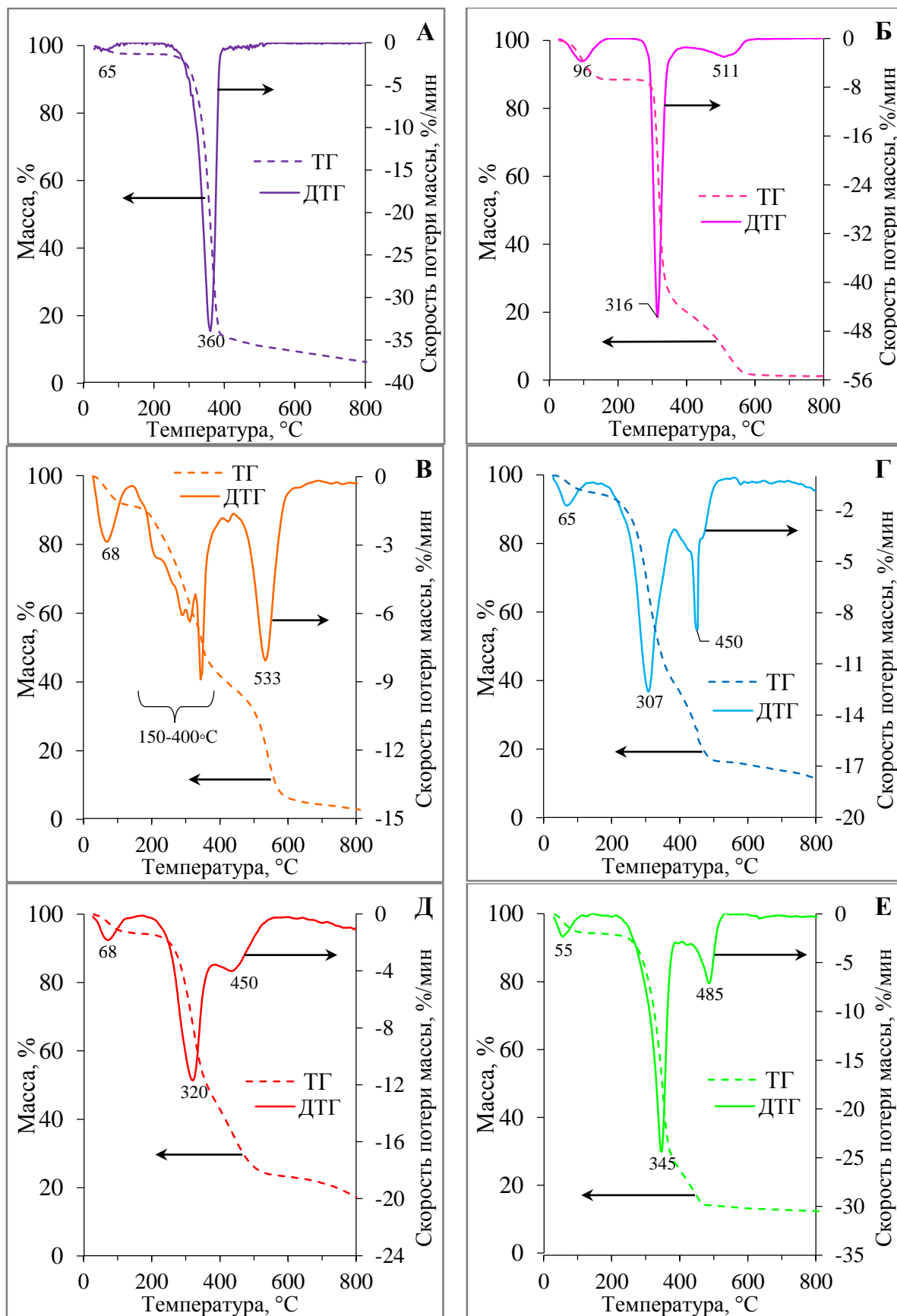
Одним из основных факторов, влияющих на скорость биоразложения композитов синтетических полимеров с наполнением природными компонентами является способность микроорганизмов использовать в качестве источника питания вещества, входящих в состав

наполнителей [101, 137]. Экспериментальные данные отечественных и зарубежных микробиологических исследований [77, 111, 192] показывают, что различные источники питания во многом определяют фазы развития и синтез биологически активных метаболитов грибов из разных таксономических групп. Для изучения скорости биоутилизации наполнителей микроорганизмами проведен качественный анализ их химического состава с привлечением методов ИК-спектроскопии и ТГА, а также оценка интенсивности биообрастания наполнителей чистыми культурами плесневых грибов.

Согласно ТГ и ДТГ-кривым, полученным методом ТГА, проанализированы температуры разложения веществ, входящих в состав наполнителей (**рисунок 11**). Первый эндотермический пик на ДТГ-кривых наполнителей в области  $(70 \pm 15)^\circ\text{C}$  соответствует потере массы вследствие испарения влаги и миграции из материала легколетучих веществ (в зависимости от вида наполнителя). Содержание этих веществ незначительно для целлюлозы, а для целлюлозосодержащих наполнителей эта величина составляет около 5 мас%. Крахмал и гидролизат кератина содержат около 10 мас% легколетучих веществ.

Наполнители целлюлоза и крахмал имеют фиксированный химический состав. Максимум пика разложения на ДТГ-кривой целлюлозы ( $360^\circ\text{C}$ ) соответствует области разложения чистой целлюлозы [196] (**рисунок 11. А**). На ДТГ-кривой крахмала можно наблюдать основной экзотермический пик разложения (потеря массы 70 мас%) в области  $280 \dots 380^\circ\text{C}$  [197] (**рисунок 11. Б**). Гидролизат кератина птичьего пера представляет собой смесь олигопептидов различной степени полимеризации, денатурация которых происходит выше  $190^\circ\text{C}$  с выделением воды, углекислого газа и аммиака [198] (**рисунок 11. В**).

Согласно справочным данным [150-153] добавки стебли масличного льна, солома пшеницы и древесина имеют сходный химический состав, основными компонентами которого является целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин. Действительно, положение ДТГ пиков термического разложения этих наполнителей практически совпадают (**рисунок 11. Г-Е**), варьируется лишь ширина и соотношение пиков. Температуры разложения гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина, присутствующих во всех трёх наполнителях, находятся в близких областях -  $220 \dots 320^\circ\text{C}$ ,  $320 \dots 400^\circ\text{C}$  и  $200 \dots 500^\circ\text{C}$ , соответственно [199]. Поэтому пики разложения этих веществ накладываются, в результате чего на ДТГ-кривых (**рисунок 11. Г-Е**) наблюдается суммарный пик разложения лигниноцеллюлозного комплекса с максимумами при температуре  $307^\circ\text{C}$ ,  $320^\circ\text{C}$ , и  $345^\circ\text{C}$  для льна, пшеницы и древесины, соответственно.



**Рисунок 11.** А – ТГ-кривые (потеря массы) и ДТГ-кривые (скорость потери массы) измельченных наполнителей: А – целлюлоза; Б – крахмал; В – гидролизат кератина пера; Г – стебли льна масличного; Д – полова пшеницы; Е – древесина еловых пород



Понижение термической стабильности целлюлозосодержащих компонентов относительно чистой целлюлозы связано с присутствием в составе льна, пшеницы и древесины воды и гемицеллюлозы [200]. Гемицеллюлоза, имеющая меньшую молекулярную массу, является менее стабильной, чем целлюлоза. При термической деструкции гемицеллюлозы выделяются негорючие газы (оксиды углерода, водяной пар и т.д.), способные ускорить процесс деполимеризации целлюлозы.

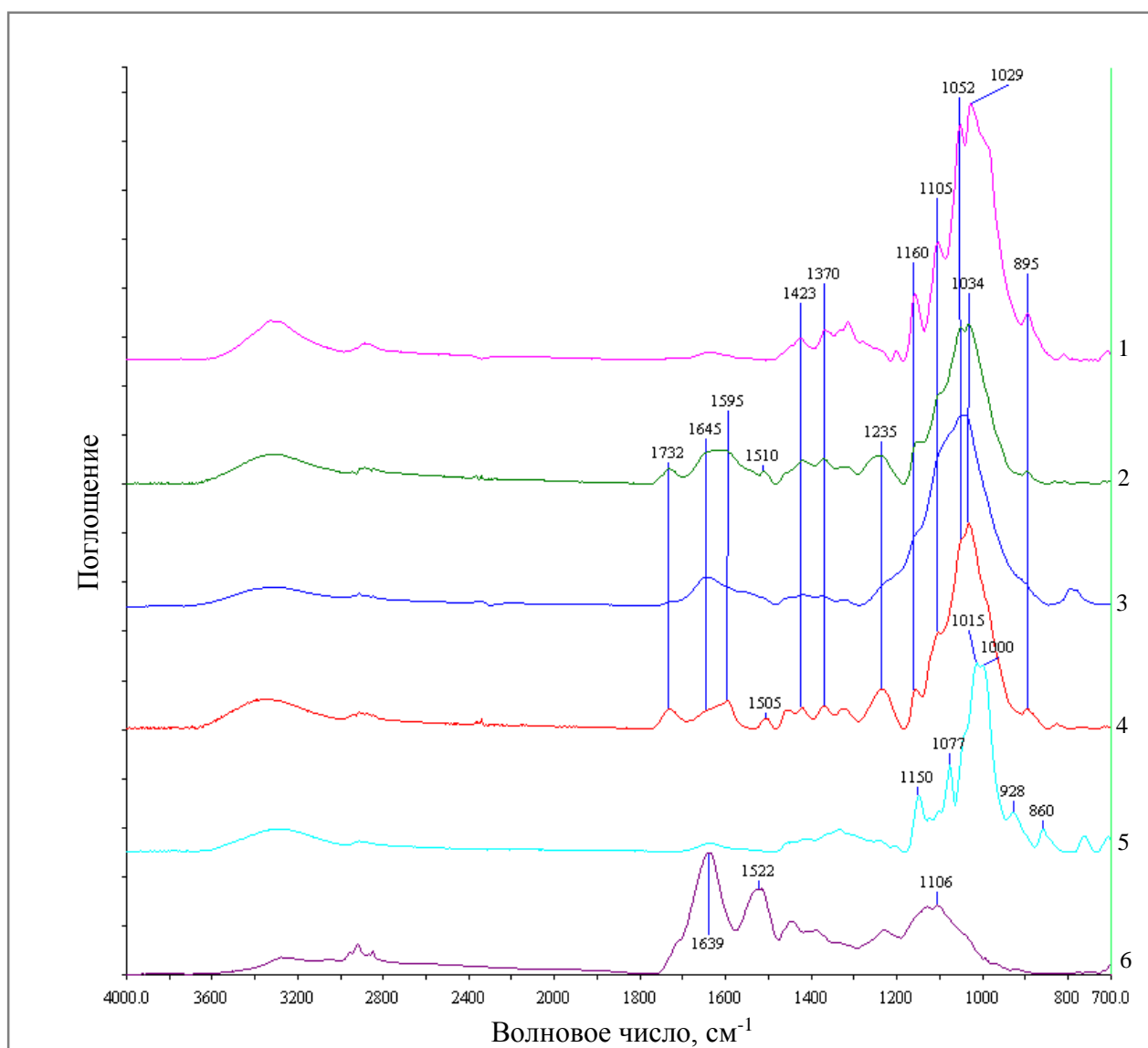
Третий экзотермический пик на ДТГ-кривых целлюлозосодержащих наполнителей с максимумом при 450...485°C соответствует выгоранию образовавшегося коксового остатка. Причем присутствие лигнина в наполнителях увеличивает время окисления коксового остатка и долю несгораемого минерального остатка (10-13 мас%) относительно чистой целлюлозы (5 мас%). Наличие узкого экзотермического пика на ДТГ-кривой разложения стеблей льна в области 450±5°C может быть отнесено к окислению жиров [201], входящих в его состав.

На **рисунке 12** приведены результаты ИК-спектроскопии (МНПВО) измельченных наполнителей. Химический состав крахмала, целлюлозы, льна, пшеницы и древесины представлен различными полисахаридами, поэтому эти наполнители имеют близкие полосы поглощения на ИК-спектрах. Для крахмала (**кривая 5**) характерными являются полосы 1150 и 1077 см<sup>-1</sup>, а также двойной пик 1015/1000 см<sup>-1</sup>. Деградация крахмала приводит к увеличению интенсивности этих трёх пиков [202]. Соотношение интенсивностей полос поглощения 1015 и 1047 см<sup>-1</sup>, отвечающим за аморфную и наиболее организованную структуры крахмала, соответственно, [203] составляет 1.65. Следовательно используемый крахмал имеет преимущественно плохо организованную структуру. Доля растворимой в воде фракции (полоса 995 см<sup>-1</sup>) высока, что согласуется с данными по определению растворимости наполнителей. ИК-спектр крахмала (**кривая 5**) имеет пики поглощения при 848, 924, 1077 и 1150 см<sup>-1</sup>, соответствующие колебаниям С-О-С α-гликозидных связей. В то время как полосы 895, 1105 и 1160 см<sup>-1</sup> на ИК-спектрах целлюлозы, льна, пшеницы и древесины (**кривые 1-4**) соответствуют колебаниям С-О-С β-гликозидных связей в глюкопиранозном кольце [209].

При сравнении ИК-спектров чистой целлюлозы (**кривая 1**) и наполнителей льна, пшеницы и древесной муки, основным компонентом которых является целлюлоза, установлено, что наибольшую интенсивность имеет полоса 1025-1035 см<sup>-1</sup>, соответствующая валентным колебаниям С-О связей в полисахаридах. Именно, по изменению интенсивности этой полосы в дальнейшем следили за диффузией компонентов наполнителей к поверхности пленочных образцов композитов и расходовании наполнителя при экспонировании в почве.

Полосы 1370 и 1510 см<sup>-1</sup> характеризуют С-Н деформационные колебания в холоцеллюлозе (целлюлоза и гемицеллюлозы) и ароматических скелетных колебаниях в лигнине, соответственно. Причем холоцеллюлоза не имеет поглощения в области 1510 см<sup>-1</sup>, а чистый

лигнин показывает минимальное поглощение в области  $1350\text{-}1390\text{ см}^{-1}$  [204]. По соотношению интенсивностей полос  $D_{1370}/D_{1510}$  установлено, что соотношение холоцеллюлоза/лигнин увеличивается в ряду наполнителей древесина-лён-пшеница (таблица 8).



**Рисунок 12.** ИК-спектры (МНПВО) измельченных наполнителей: целлюлоза (1), лён (2), пшеница (3), древесина (4), крахмал (5), перо (6)

Характерными полосами поглощения лигнина, состоящего из продуктов полимеризации ароматических спиртов, являются полосы  $1235\text{ см}^{-1}$  (колебания С-О-С связей),  $1510\text{ см}^{-1}$  (скелетные ароматические колебания),  $1595$  и  $1732\text{ см}^{-1}$  (колебания С=О эфирных групп) [206]. Ароматические кольца, а также эфирные связи между остатками ароматических спиртов чрезвычайно устойчивы к действию ферментных систем микроорганизмов [207], поэтому высокое содержание в наполнителе лигнина может замедлять процессы его деструкции, что оказывает отрицательное влияние на биоразложение таких наполнителей.

Гемицеллюлозы представляют собой смесь полисахаридов, состоящих из остатков разных пентоз и гексоз, связанных  $\beta$ -связями. Аморфные гемицеллюлозы имеют большую разветвленность и меньшую молекулярную массу по сравнению с линейной аморфно-кристаллической целлюлозой [208]. Наличие в составе наполнителей гемицеллюлоз, характеризующихся высокой реакционной способностью и способностью к гидролизу, ускоряет их деградацию. Соотношение в наполнителях лигнина и гемицеллюлозы определяли по соотношению интенсивностей полос  $1595\text{ см}^{-1}$  (колебания  $\text{C}=\text{O}$  эфирных групп) в ксиланах и пектинах, основных компонентов гемицеллюлоз [209]. Показано, что доля лигнина относительно содержания гемицеллюлозы в наполнителях увеличивается в ряду пшеница-лён-древесина (таблица 8).

По соотношению оптических плотностей полос  $D_{1423}/D_{895}$ , отвечающих за количество кристаллических и аморфных областей в целлюлозе, соответственно, [210] определен индекс кристалличности чистой целлюлозы и целлюлозосодержащих наполнителей (таблица 8). Доля кристаллической фазы увеличивается в ряду целлюлоза-древесина-пшеница-лён.

ИК-спектр гидролизата кератина куриного пера (рисунок 12, кривая 6) имеет характерные для пептидов полосы поглощения в областях  $1700\text{-}1600\text{ см}^{-1}$ ,  $1600\text{-}1400\text{ см}^{-1}$  и  $1400\text{-}1200\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям  $\text{C}=\text{O}$  связей в первичных амидах,  $\text{N-H}$  связей во вторичных амидах и  $\text{C-N}$  связей в третичных амидах, соответственно. Также можно выделить полосу  $1100\text{-}1150\text{ см}^{-1}$ , соответствующую колебаниям  $\text{C-N}$  пептидных связей [211].

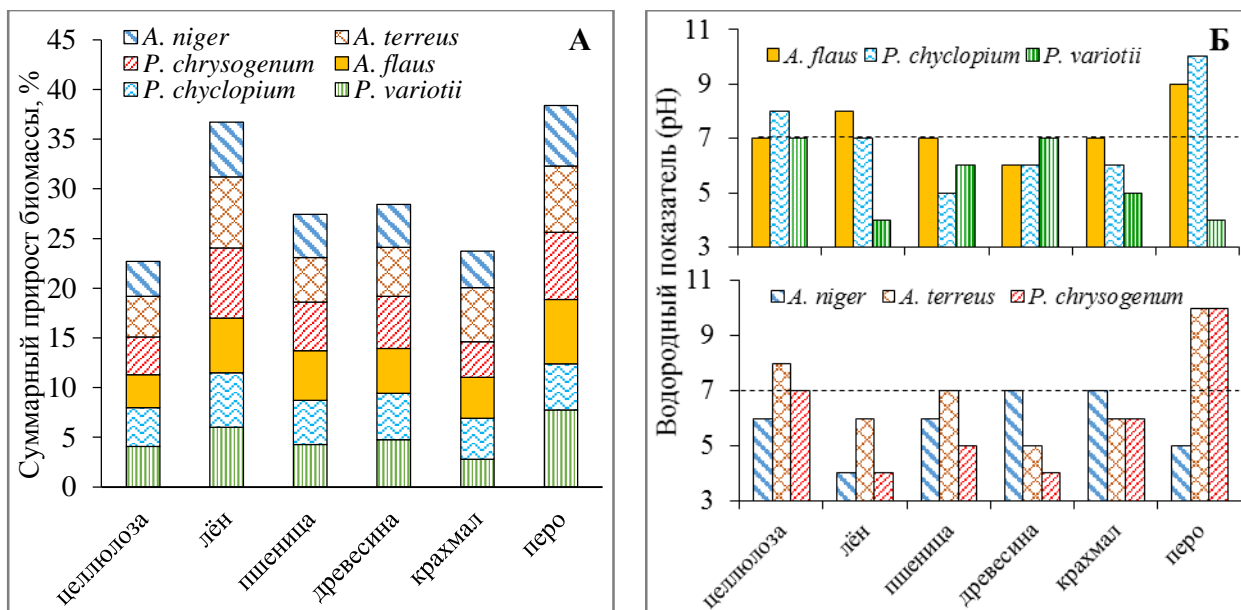
Таким образом, согласно характеристике химического состава, на основе данных ТГА и ИК-спектроскопии, можно предварительно оценить биоутилизируемость наполнителей. Гидролизат кератина, по-видимому, будет подвергаться ускоренной деструкции под действием микроорганизмов за счёт высокого содержания пептидной компоненты. Чистая целлюлоза является частично кристаллическим полимером, который плохо подвергается гидролизу под действием продуктов жизнедеятельности микроорганизмов, что может замедлить процесс её биodeградации. При этом, чистый крахмал клейстеризуется в воде и способен к гидролизу. При сравнении целлюлозосодержащих наполнителей наиболее предпочтительным с точки зрения биоразложения является полость пшеницы, которая имеет в своём составе большое содержание гемицеллюлозы и практически не содержит лигнин. Наполнитель лён характеризуется большим содержанием гидролизуемой холоцеллюлозы относительно лигнина, причем содержание гемицеллюлозы и лигнина в наполнителе сопоставимы. Стоит отметить наличие в стеблях льна жировой компоненты, способной повлиять на процессы биоразложения. Предполагается, что наименьшей способностью к биоразложению будет характеризоваться древесина еловых пород, имеющая высокое содержание лигнина.

### 3.1.3. Биоразлагаемость наполнителей композиций

Проводились микробиологические испытания наполнителей с применением чистых тест-культур плесневых грибов, рекомендованных ГОСТ 9.049 [187] и ISO EN 846 [188], - *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus*, *Penicillium chrysogenum*, *Aspergillus flaus*, *Penicillium chyclopium*, *Paecilomyces variotii*. По интенсивности развития плесневых грибов на агаризованных и водных средах с содержанием 30 мас% наполнителя была определена возможность использования наполнителей в качестве биоразлагаемых компонентов для полимерных композиций, т.е. в качестве источника питания микроскопических грибов.

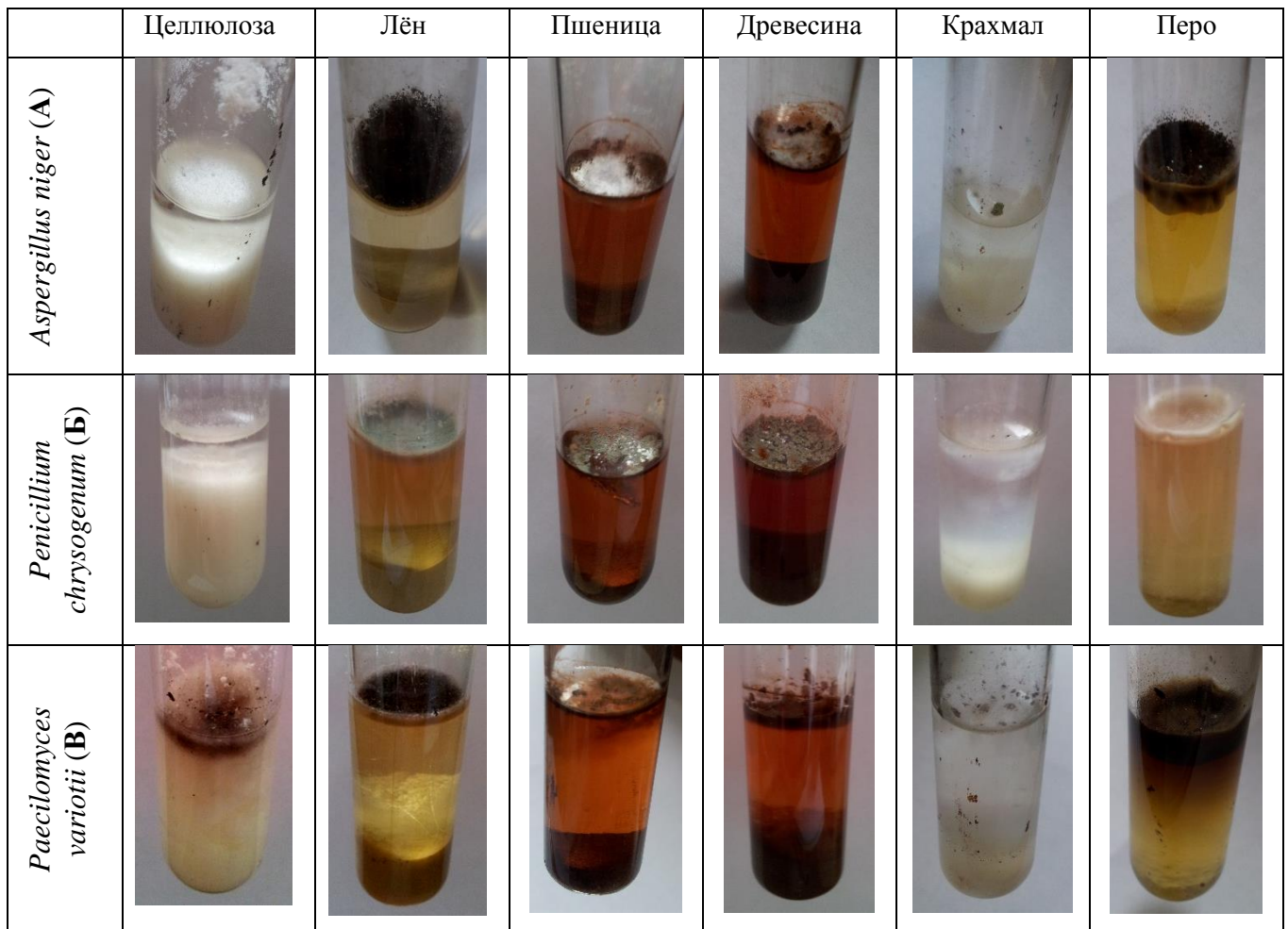
Прирост биомассы тест-культур плесневых грибов на водных средах с 30 мас% наполнителя определялся на 14 сутки после засева культур. Величины суммарного прироста биомассы по отношению к массе наполнителя приведены на **рисунке 13. А**. Согласно полученным данным наибольшую способность к биобрастанию показали стебли льна и гидролизат кератина пера – в зависимости от применяемой тест-культуры микромицетов 5.5-7.1 мас% и 6.1-7.7 мас%, соответственно. Причем наибольший прирост биомассы зафиксирован для тест-культур *P. chrysogenum* и *P. variotii*. Наполнители солома пшеницы и древесина характеризовались меньшим приростом биомассы, приблизительно  $(4.8 \pm 0.5)$  мас%. Наименьший из всех тестируемых наполнителей прирост биомассы плесневых грибов наблюдался для целлюлозы и крахмала – менее 4 мас% для большинства культур. Фотографии, демонстрирующие развитие наиболее активных грибов-биодеструкторов наполнителей на водных средах приведены на **рисунке 14**.

В процессе своей жизнедеятельности плесневые грибы производят экзо- и эндоферменты, способствующие расщеплению органических веществ питательного субстрата. В результате чего в субстрате накапливаются продукты распада органических веществ: аммиак, спирты, альдегиды и различные органические кислоты, меняющие водородный показатель среды [212]. Таким образом, по интенсивности изменения рН среды можно судить о скорости накопления продуктов метаболизма микромицетов.



**Рисунок 13. А** – Суммарный прирост биомассы тест-культур плесневых грибов (% от массы наполнителя) на водных средах с 30 мас% наполнителя на 14 сутки после засева культур; **Б** – Значения водородного показателя pH водных сред с 30 мас% наполнителя на 14 сутки после засева культур

На **рисунке 13. Б** показаны отклонения значений pH водных сред с различными наполнителями, зараженных тест-культурами плесневых грибов (14 сутки после засева) от нейтрального pH=7. Наблюдаемые изменения pH среды возможны в кислотную или щелочную сторону в зависимости от применяемой тест-культуры плесневых грибов и химического состава наполнителя. Так при развитии культур *A. terreus*, *P. chrysogenum*, *A. flaus* и *P. chyclopium* на гидролизате кератина пера, содержащего пептиды, накапливаются щелочные продукты обмена при этом повышается pH среды. Культура *A. niger* продуцирует лимонную и глютаминовую кислоты, поэтому при её жизнедеятельности, как правило, pH среды понижается. Наиболее интенсивным отклонением pH в кислотную сторону характеризуются наполнители стебли льна и гидролизат кератина пера. Кислотные продукты биodeградации таких целлюлозосодержащих наполнителей, как лён, пшеница и древесина, под действием культуры *P. chrysogenum* также приводят к понижению pH среды. Также значительное понижение pH среды наблюдается для добавок лён, пшеница и крахмал под действием тест-культуры *P. variotii*, основными продуктами метаболизма которой являются ангидриды и кислоты.



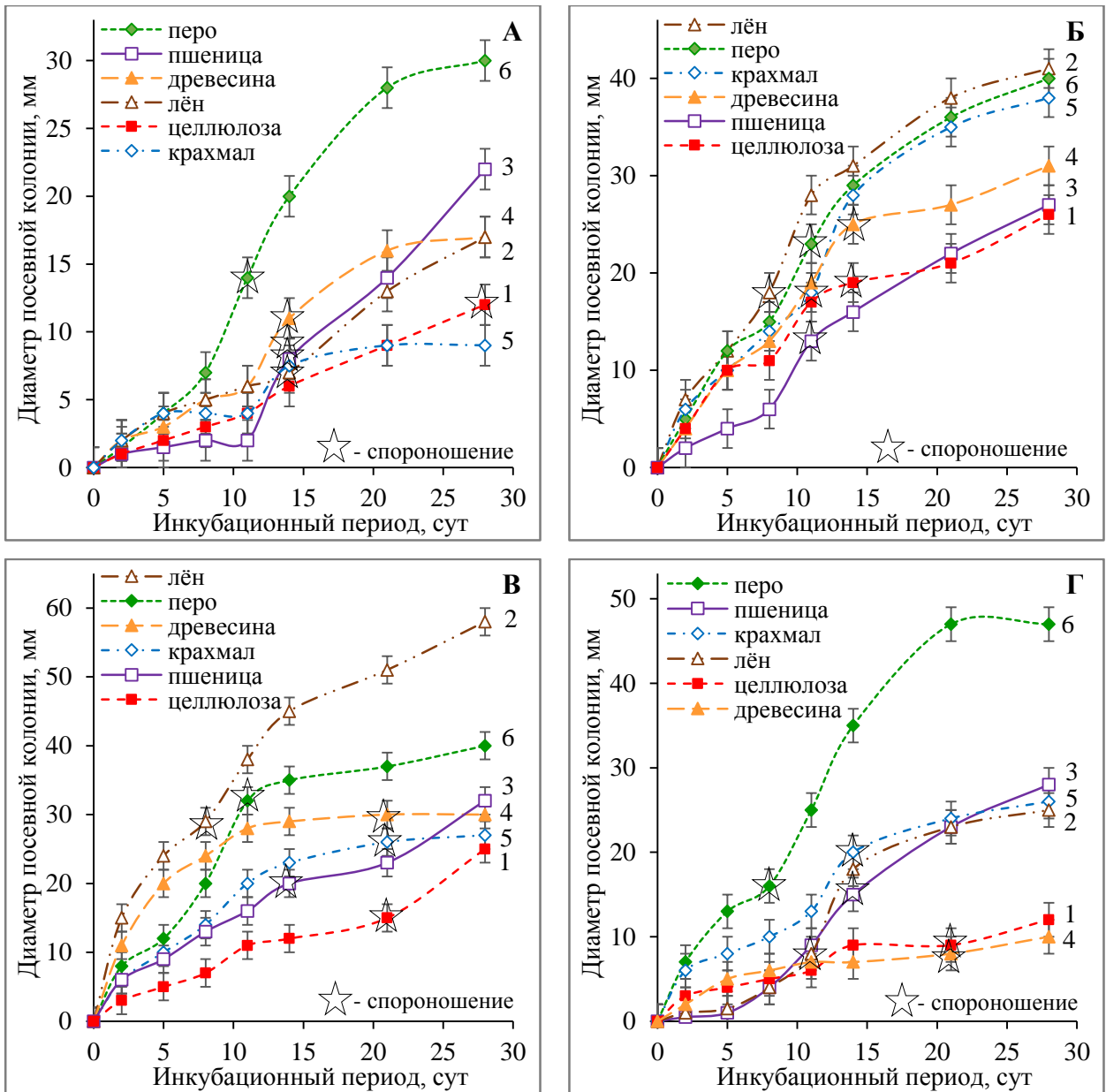
**Рисунок 14.** Фотографии, демонстрирующие развитие тест-культур плесневых грибов *Aspergillus niger* (А), *Penicillium chrysogenum* (Б), *Paecilomyces variotii* (В) на водных средах с 30 мас% наполнителя спустя 14 суток после инокуляции

Интенсивность развития тест-культур плесневых грибов на агаризованных средах с наполнителями оценивалась по динамике роста посевной колонии тест-культур, а также характеру развития спороношения (**рисунок 15**). Поверхность агаризованных сред с целлюлозой (**кривая 1**) и крахмалом (**кривая 5**) характеризовались слабым развитием мицелия большинства культур плесневых грибов, при инкубационном периоде 28 суток имелись лишь отдельные участки начала формирования спороношения. Причем кривые роста культур на средах с крахмалом характеризуются наличием стационарной фазы с приостановлением роста микромицетов. В то время, как культуры на средах с целлюлозой при относительно небольшой скорости развития (0.5...0.8 мм/сут) имеют перспективы дальнейшего роста.

Наибольшей интенсивностью развития мицелия грибов характеризовались среды с гидролизатом кератина пера (**рисунок 15, кривая 6**), причем для большинства культур скорость развития на этом субстрате крайне высока (3...4 мм/сут), а лаг-фаза минимальна. Показано, что наиболее эффективными биодеструкторами гидролизата кератина пера являются тест-культуры *A. niger*, *A. flaus* и *P. variotii*.

Максимальное заращение агаризованных сред с внесением целлюлозосодержащих компонентов зафиксировано для культур *A. terreus* и *P. chrysogenum* (**рисунок 15. Б, В**). Причем добавки стеблей льна, половы пшеницы и древесины характеризуются более высокой способностью к биобрастанию по сравнению с целлюлозой, что, по-видимому, связано с содержанием большего количества питательных веществ, благоприятствующих развитию грибов. Среди целлюлозосодержащих добавок наибольшую способность к биодеструкции показывают стебли льна. Кривые роста культур грибов на средах со льном (**кривая 2**) характеризуются отсутствием лаг-фазы, за исключением культуры *P. variotii*. При 28 сутках инкубации сред с половой пшеницы (**кривая 3**) и древесиной (**кривая 4**) наблюдаются малые очаги развития мицелия в виде разрастания мицелия с неинтенсивным развитием спороношения, диаметр колоний варьируется (10...30 мм). Однако стоит отметить, что для кривых роста большинства культур (*A. niger*, *A. terreus*, *P. chyclopium*, *P. variotii*) на средах в пшеницей характерно наличие длительной лаг-фазы (до 11 суток) (**рисунок 15. А, Б, Г**), после чего идёт рост колонии. По-видимому, стационарная фаза развития микромицетов наступает при инкубации сред с пшеницей более 28 суток, что позволяет предположить возможность более интенсивного развития плесневых грибов на данной добавке в более отдалённые сроки.

По результатам микробиологических испытаний установлено, что плесневые грибы способны использовать все тестируемые наполнители в качестве источников углеродного питания. Однако динамика роста тест-культур микромицетов на водных и агаризованных средах с разными наполнителями при одинаковых условиях инкубации и одной и той же навеске наполнителя неодинакова. Наибольшей способностью к ускоренной биодеструкции под действием плесневых грибов характеризуются наполнители гидролизат кератина пера и стебли льна.



**Рисунок 15.** Кривые роста посевной колонии тест-культур плесневых грибов: **А** – *Aspergillus niger*; **Б** – *Aspergillus terreus*; **В** – *Penicillium chrysogenum*; **Г** – *Paecilomyces variotii* на агаризованных средах с 30 мас% наполнителей: целлюлоза (1), лён (2), пшеница (3), древесина (4), крахмал (5), перо (6)



### **3.2. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ ИЗОТАКТИЧЕСКИЙ ПОЛИПРОПИЛЕН / ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ И ИЗОТАКТИЧЕСКИЙ ПОЛИПРОПИЛЕН / ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ / ПРИРОДНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ**

По результатам исследования структуры и свойств исходных компонентов полимерных композиций были выбраны условия компаундирования и основные наполнители для полимерной матрицы. При выборе наполнителей учитывались их химический состав, термическая стабильность, структурные особенности, а также эффективность в придании биodeградируемых свойств синтетическим полимерам.

Вследствие того, что основной целью работы являлось выявление влияния структуры полимерной матрицы иПП/ПЭНП на способность к биоразложению композитов, в качестве основного наполнителя была выбрана целлюлоза, имеющая фиксированный химический состав и требуемые технологические свойства. Содержание наполнителя в композитах являлось постоянным и составляло 30 мас%. Для более точного анализа структурных изменений в материалах соотношение иПП/ПЭНП в полимерной матрице варьировалось в широких пределах.

Помимо целлюлозы, для изготовления тройных композиций иПП/ПЭНП/наполнитель применялись более эффективные биодеструктирующие добавки, имеющие различные размерные параметры, – стебли льна и солома пшеницы. Остальные добавки – древесина, крахмал и гидролизат кератина пера, компаундировали только с ПЭНП-матрицей (ПЭНП/наполнитель=70/30) и использовали в качестве образцов сравнения.

К числу основных направлений исследования структуры и свойств двойных (иПП/ПЭНП) и тройных (иПП/ПЭНП/наполнитель) композитов относились:

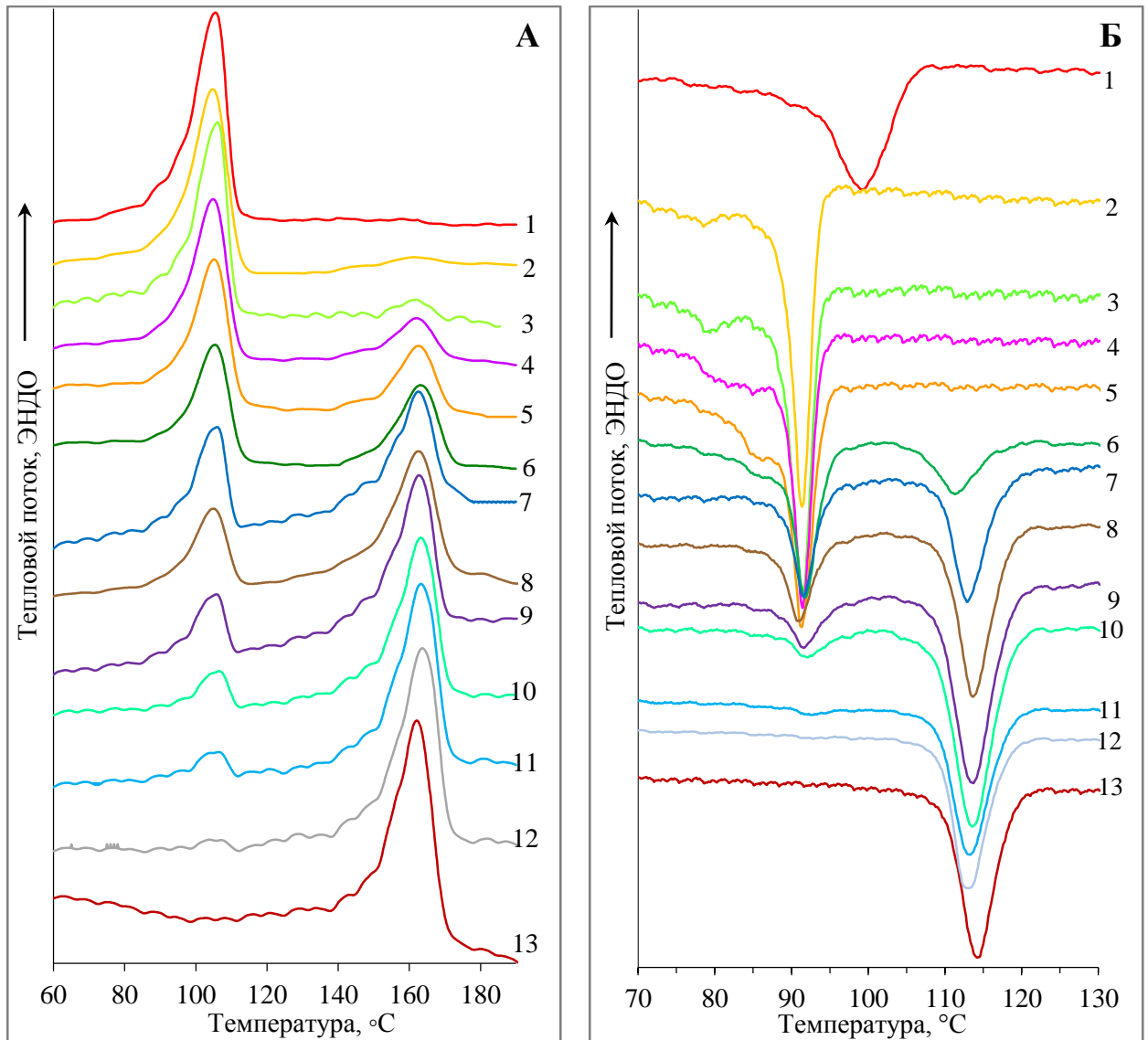
1. фазовая структура полимеров (степень кристалличности, совершенство кристаллитов, а также молекулярная динамика в аморфных областях);
2. физическо-химические свойства материалов (вязкость расплавов композитов, плотность, способность к водопоглощению, гидрофильность поверхности и способность к окислительной деструкции);
3. деформационно-прочностные свойства материалов (прочность, модуль упругости и относительное удлинение при растяжении).

### 3.2.1. Исследование структуры и теплофизических свойств полимерной матрицы методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)

Согласно литературным данным, ПП и ПЭ в смесях кристаллизуются отдельно и образуют характерные для этих полимеров кристаллические решетки [213]. При этом оба полимера могут оказывать обоюдное влияние на процесс кристаллизации и морфологию смеси.

С помощью метода ДСК исследованы процессы плавления и кристаллизации образцов двойных композиций иПП/ПЭНП в различном соотношении, а также тройных композиций иПП/ПЭНП/наполнитель. Кривые ДСК нагревания и охлаждения образцов двойных композиций иПП/ПЭНП приведены на **рисунке 16. А и Б**, соответственно. Как видно, при нагревании композитов иПП/ПЭНП разного состава на всех термограммах наблюдаются два эндотермических пика в температурных областях, соответствующих плавлению индивидуальных полимеров.

При анализе ДСК кривых охлаждения (**рисунок 16. Б**) установлены аномалии протекания процесса кристаллизации для смесей с содержанием иПП 5...30 мас %. Если для смесей с содержанием ПП-компонента 40 и более мас% на кривых охлаждения наблюдаются два пика, соответствующие температурным областям кристаллизации индивидуальных полимеров, то для смесей с содержанием иПП 5...30 мас% на термограммах наблюдается один пик кристаллизации. При вторичном же нагревании исследуемых образцов с содержанием иПП 5, 10, 20 и 30 мас% на термограммах плавления наблюдаются два пика, соответствующие пикам плавления гомополимеров иПП и ПЭНП. Описанные выше аномалии кристаллизации иПП наблюдаются не только при скорости охлаждения образцов 8 град/мин, но и при иных скоростях охлаждения образцов, а именно 2, 4 и 16 град/мин. То есть, несмотря на отсутствие пика в температурной области кристаллизации индивидуального иПП, оба полимера в этих смесях образуют кристаллические фазы.



**Рисунок 16.** А – Кривые плавления ПЭНП (1), иПП (13) и двойных композиций иПП/ПЭНП с содержанием иПП – 5 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5), 40 (6), 50 (7), 60 (8), 70 (9), 80 (10), 90 (11), 95 (12) мас%; Б – Кривые кристаллизации ПЭНП (1), иПП (13) и двойных композиций иПП/ПЭНП с содержанием иПП – 5 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5), 40 (6), 50 (7), 60 (8), 70 (9), 80 (10), 90 (11), 95 (12) мас%

Из полученных экспериментальных данных определены температуры плавления ( $T_{пл}$ ), полуширина ( $b/2$ ) и асимметрия пиков плавления, степень кристалличности ( $\chi$ ) и доля низкоплавких кристаллитов ( $\chi_{низкоплав.кр}$ ) иПП и ПЭНП (таблица 9).

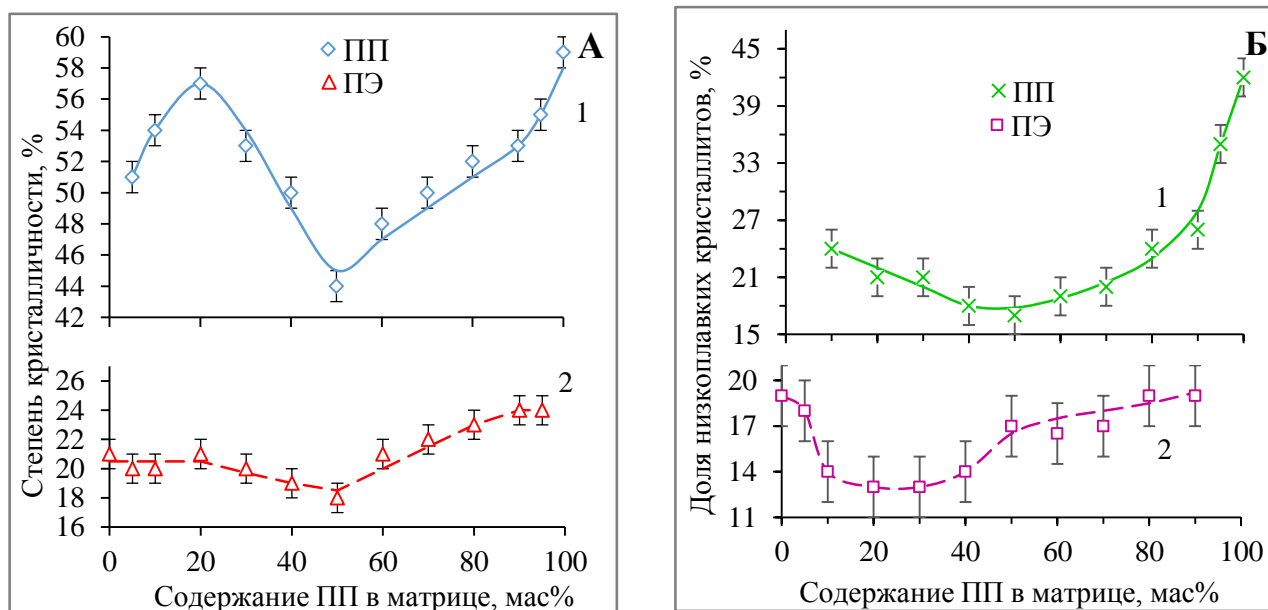
Установлено, что температуры плавления иПП и ПЭНП мало зависят от их содержания в смеси. Лишь при малом содержании иПП или ПЭНП в смеси наблюдается снижение  $T_{пл}$  меньшего компонента на 1...2°C относительно гомополимера, что говорит о некотором снижении совершенства образующихся кристаллитов (таблица 9). Степень кристалличности ПЭНП ( $\chi_{лэ}$ ) для разных составов смесей иПП/ПЭНП меняется в диапазоне – 18...24%. А степень кристалличности иПП ( $\chi_{ипп}$ ) меняется в диапазоне 59...43% (рисунок 17. А, таблица 9). Из зависимостей, представленных на рисунке 14. А, видно, что добавки ПЭНП оказывают большее

влияние на степень кристалличности иПП, по сравнению с воздействием малых количеств иПП на степень кристалличности ПЭНП. Действительно, добавка второго полимера до 50 мас% снижает  $\chi_{ПП}$  на 16%, а величину  $\chi_{ПЭ}$  – лишь на 4%.

**Таблица 9.** Значения температур плавления ( $T_{пл}$ ), полуширины ( $b/2$ ) и асимметрии (отношение низкотемпературной составляющей к высокотемпературной) пиков плавления, а также степень кристалличности ( $\chi$ ) и доля низкоплавких кристаллитов ( $\chi_{низкоплав.кр}$ ) иПП и ПЭНП в двойных композициях иПП/ПЭНП

Содержание ПП в матрице, мас%	ПОЛИПРОПИЛЕН					ПОЛИЭТИЛЕН				
	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$ ( $\Delta \pm 0.5^\circ\text{C}$ )	$b/2, ^\circ\text{C}$ ( $\Delta \pm 0.5^\circ\text{C}$ )	$\chi, \%$ ( $\Delta \pm 1\%$ )	Асимметрия пика	$\chi_{низкоплав.кр}, \%$ ( $\Delta \pm 2\%$ )	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$ ( $\Delta \pm 0.5^\circ\text{C}$ )	$b/2, ^\circ\text{C}$ ( $\Delta \pm 0.5^\circ\text{C}$ )	$\chi, \%$ ( $\Delta \pm 1\%$ )	Асимметрия пика	$\chi_{низкоплав.кр}, \%$ ( $\Delta \pm 2\%$ )
0	-	-	-	-	-	107.0	9.0	21	3.8	19
5	162.0	-	51	-	-	107.0	9.0	20	3.5	18
10	162.0	-	54	-	24	107.0	9.0	19	3.6	14
20	162.5	11.5	57	2.0	25	107.0	9.0	21	3.2	13
30	162.5	11.0	53	2.0	21	107.0	8.5	20	3.0	13
40	163.0	11.0	50	1.9	18	107.0	8.5	19	3.2	14
50	163.0	10.0	43	1.9	17	107.0	9.0	18	3.9	20
60	163.0	10.0	48	1.8	19	107.0	8.5	21	3.8	16
70	163.5	10.5	50	1.8	20	106.5	8.5	22	3.3	17
80	163.5	11.0	52	1.4	24	106.5	8.5	23	3.4	19
90	163.5	11.0	53	1.8	26	106.0	8.5	24	-	19
95	164.0	11.0	55	2.0	35	105.5	-	24	-	-
100	164.5	11.0	59	2.0	42	-	-	-	-	-

Максимальной степенью кристалличности иПП характеризуется его гомополимер – 59 % (рисунок 17. А). Добавление малого количества ПЭНП к иПП снижает его температуру плавления на 1...1.5 $^\circ\text{C}$  и степень кристалличности на 4...9% (таблица 9). Ввиду разности их температур кристаллизации образование кристаллитов иПП осуществляется в расплаве ПЭНП. Высокоподвижные участки макромолекул ПЭНП, находящегося в расплавленном состоянии, подобно пластификатору, уменьшают образование дефектных кристаллитов иПП. При этом доля более равномерной кристаллической упаковки иПП увеличивается, что способствует образованию кристаллитов иПП больших размеров. В то же время наблюдается сдвиг пика кристаллизации иПП в область более низких температур на кривых охлаждения смесевых составов иПП/ПЭНП относительно гомополимера (рисунок 16. Б), что можно объяснить термодинамическими препятствиями для кристаллизации иПП при высокой кинетической энергии движения макромолекул ПЭНП.



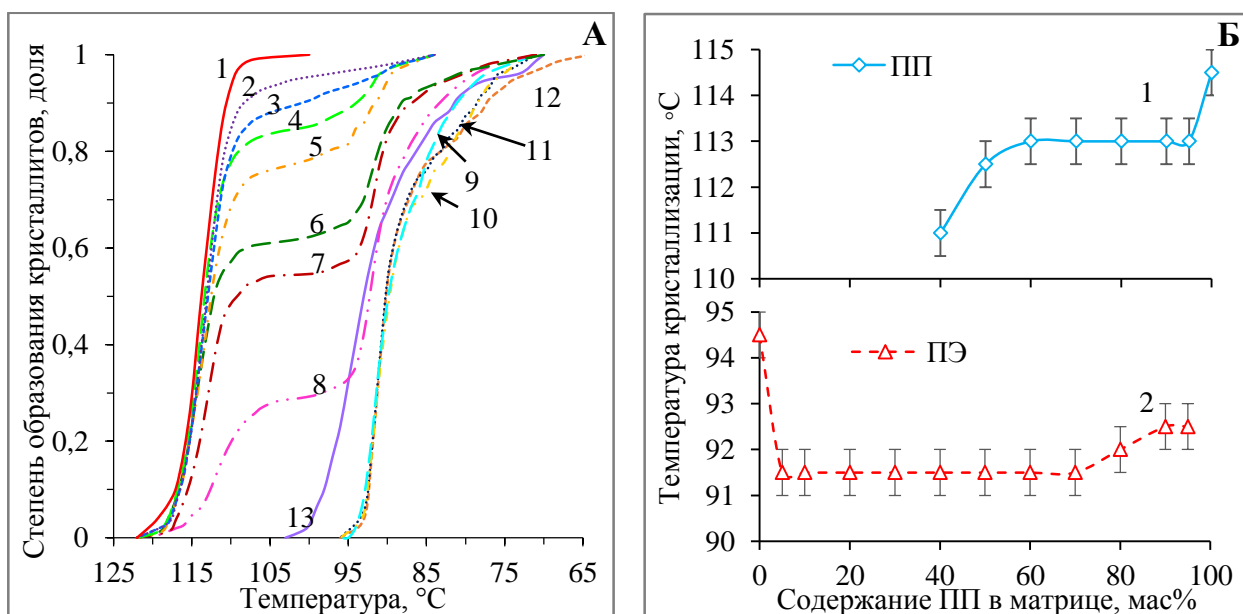
**Рисунок 17. А** – Зависимость степени кристалличности иПП (1) и ПЭНП (2) от состава композиций иПП/ПЭНП; **Б** – Зависимость доли низкоплавких кристаллитов (% от кристаллической фазы полимера) иПП (1) и ПЭНП (2) от состава композиций иПП/ПЭНП

Показано, что степень кристалличности иПП при добавлении к нему ПЭНП снижается за счет уменьшения доли низкоплавких кристаллитов иПП («низкотемпературного плеча») (в 2 раза относительно гомополимера), имеющих менее совершенную структуру (**рисунок 17. Б**). Повышение температуры начала плавления иПП в смесях с ПЭНП может быть обусловлено как уменьшением образования низкоплавких кристаллитов в присутствии расплава ПЭНП при кристаллизации иПП, так и уменьшением количества выпрямленных проходных цепей, фиксированных кристаллами, размораживание движения которых происходит с началом плавления наименьших кристаллов [171].

При содержании иПП в смеси от 40 до 70 мас%, происходит инверсия фаз, что сказывается на процессе кристаллизации полимеров и свойствах кристаллической фазы. Минимальной степенью кристалличности обоих полимеров характеризуется состав с равным содержанием компонентов. При содержании иПП в смеси 50 мас% наблюдается снижение  $\chi_{ПП}$  на ~16% и  $\chi_{ПЭ}$  на ~4% относительно гомополимеров (**рисунок 17. А**). Снижение степени кристалличности полимеров в диапазоне их равного содержания, по-видимому, связано с образованием взаимопроникающей структурной сетки и созданием стерических препятствий, затрудняющих кристаллизацию обоих полимеров.

При содержании иПП в смеси менее 40 мас% он является дисперсной фазой в матрице ПЭНП. Кристаллизация иПП для этих составов происходит в одном температурном диапазоне с ПЭНП (**рисунок 16. Б**), при этом количество дефектных кристаллитов иПП, в том числе закристаллизованных на зародышах ПЭНП, увеличивается, что приводит к возрастанию  $\chi_{ПП}$  от 43% до 57% (**рисунок 17. А**).

Согласно полученным кривым охлаждения двойных композиций иПП/ПЭНП построены зависимости доли кристаллической фазы от температуры охлаждения образцов (**рисунок 18. А**) и определены температуры кристаллизации ( $T_{кр}$ ) полимеров (**рисунок 18. Б**). При добавлении 5...40 мас% ПЭНП к иПП пик кристаллизации последнего сдвигается в область более низких температур на  $\sim 1.5^\circ\text{C}$ , при этом скорость образования кристаллитов уменьшается (**рисунок 18. А**), а степень кристалличности увеличивается (**рисунок 17. А**). При увеличении содержания ПЭНП происходит дальнейшее снижение  $T_{кр}$ . Так температура кристаллизации иПП композиции с содержанием 50 мас% иПП составляет  $112.5^\circ\text{C}$ , с содержанием 40 мас% иПП –  $111.0^\circ\text{C}$  (**рисунок 18. Б**). При содержании 5...30 мас% иПП его пик кристаллизации не обнаруживается. Видимо, он сдвигается в область более низких температур и накладывается на пик кристаллизации ПЭНП.



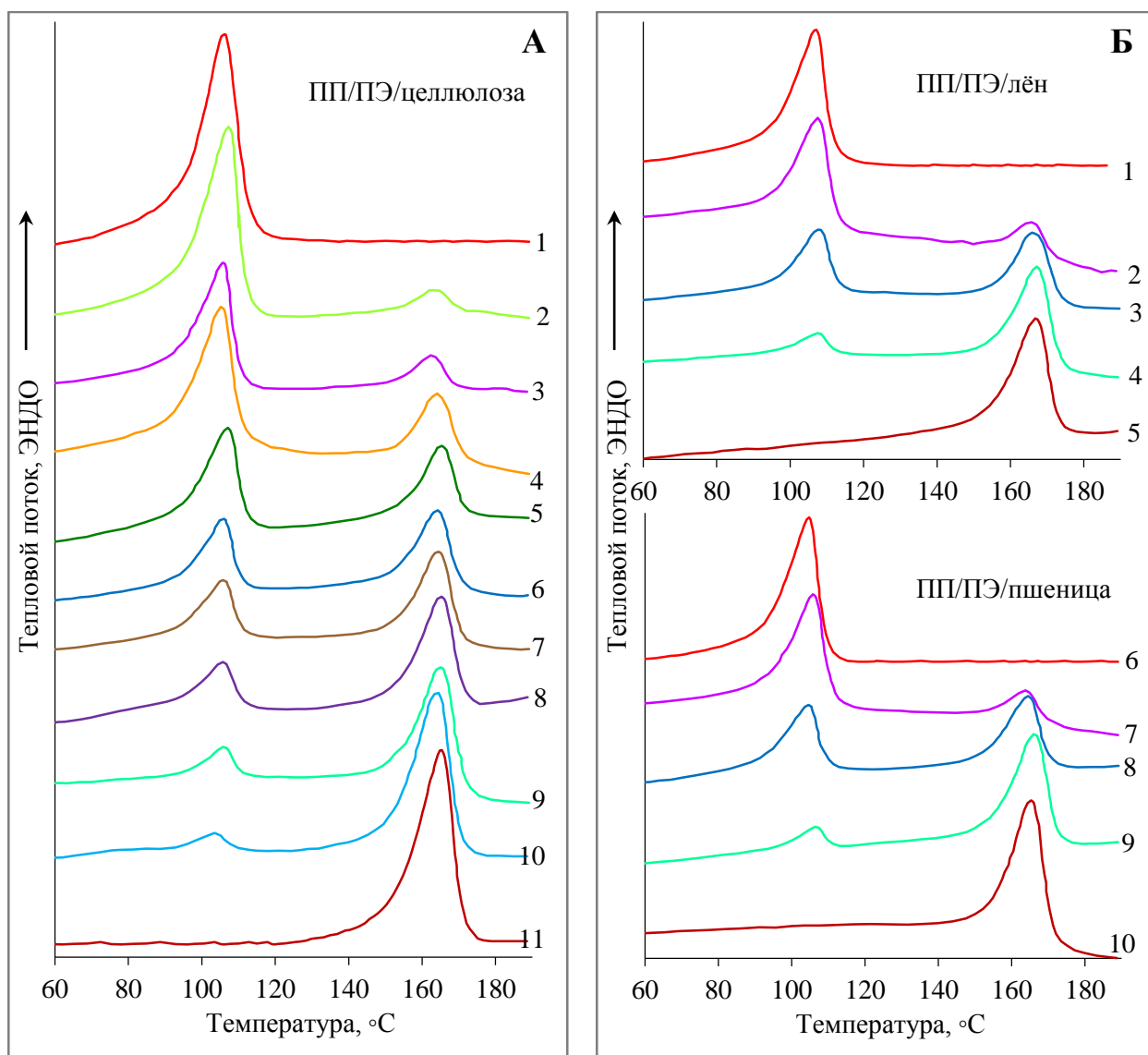
**Рисунок 18. А** – Кривые зависимости степени образования кристаллитов от температуры при охлаждении иПП (1), ПЭ (13) и двойных композиций иПП/ПЭ с содержанием иПП – 95 (2), 90 (3), 80 (4), 70 (5), 60 (6), 50 (7), 40 (8), 30 (9), 20 (10), 10 (11), 5 (12) мас%; **Б** – Температуры кристаллизации иПП (1) и ПЭНП (2) в двойных композициях иПП/ПЭНП

На наш взгляд, когда концентрация иПП в расплаве мала и не превышает 30 мас%, то плотность сегментов иПП не достаточна для образования зародышей кристаллизации. Только непосредственно после начала кристаллизации ПЭНП, последний вытесняет иПП из своей фазы и локальное концентрирование макроцепей иПП в расплаве повышается, поэтому иПП становится способным кристаллизоваться. При этом кристаллиты ПЭНП, видимо, могут выступать в качестве дополнительных зародышей кристаллизации иПП, о чем свидетельствует появление низкотемпературной диффузионной области на кривых охлаждения смесей этих составов (**рисунок 16. Б**). Возможность гетерогенного зародышеобразования иПП при его малом

содержании в смеси иПП/ПЭВП была описана в работе [61]. Кроме того, указанные аномалии могут быть связаны с частичной совместимостью иПП и ПЭВП в расплаве при малом содержании иПП в смеси (до 40 мас%). В работе [214] подобные аномалии кристаллизации были показаны для смеси иПП/ЛПЭВП=20/80.

Следует отметить, что для всех составов смесей пик кристаллизации ПЭВП смещается на  $(7 \pm 0.2)^\circ\text{C}$  в область более низких температур относительно пика кристаллизации гомополимера ПЭВП (**рисунок 18. Б**). При этом скорость кристаллизации ПЭВП в присутствии иПП заметно возрастает. Описанные выше закономерности протекания процессов кристаллизации обоих компонентов в смесях разного состава говорят о взаимном влиянии полимеров на структуру смеси.

Исследовано влияние частиц наполнителя на процессы плавления и кристаллизации, а также свойства кристаллической фазы иПП и ПЭВП в составе тройных композиций иПП/ПЭВП/наполнитель. На **рисунке 19** приведены кривые нагревания композиций иПП/ПЭВП/целлюлоза (**А**), иПП/ПЭВП/лен и иПП/ПЭВП/пшеница (**Б**).



**Рисунок 19.** А – Кривые плавления композиций наполненных целлюлозой: ПЭНП/целлюлоза (1), иПП/целлюлоза (11) и тройные композиции иПП/ПЭНП/целлюлоза с содержанием иПП в матрице – 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50 (6), 60 (7), 70 (8), 80 (9), 90 (10) мас%; Б – Кривые плавления композиций иПП/ПЭНП, наполненных стеблями льна (кривые 1-5) и половой пшеницы (кривые 6-10) с содержанием иПП в полимерной матрице – 0 (1 и 6), 20 (2 и 7), 50 (3 и 8), 80 (4 и 9), 100 (5 и 10) мас%

Из экспериментально полученных кривых рассчитаны температуры плавления ( $T_{пл}$ ) и степень кристалличности ( $\chi$ ) иПП и ПЭНП в тройных композициях иПП/ПЭНП/наполнитель (таблица 10). Приведенные в таблице 10 данные показывают, что при введении 30 мас% наполнителя  $T_{пл}$  полимеров сдвигаются в сторону более высоких температур практически для всех композиций. При этом в присутствии наполнителя  $\chi$  иПП и ПЭНП повышается (таблица 10, рисунок 20. А). Этот результат свидетельствует об образовании более совершенных кристаллитов в расплаве смеси полимеров, содержащих твердые частицы наполнителя. На развитой поверхности мелкодисперсных наполнителей имеются многочисленные центры кристаллизации, которые, по-видимому, являются источником формирования кристаллитов



полимеров. То есть структурирующая роль частиц наполнителя реализуется ещё до начала процесса кристаллизации. Применение твердых добавок в качестве зародышеобразователей, широко описано в литературе, например, в работах [215-216].

**Таблица 10.** Значения температур плавления ( $T_{пл}$ ) и степени кристалличности ( $\chi$ ) иПП и ПЭНП в тройных композициях иПП/ПЭНП/наполнитель

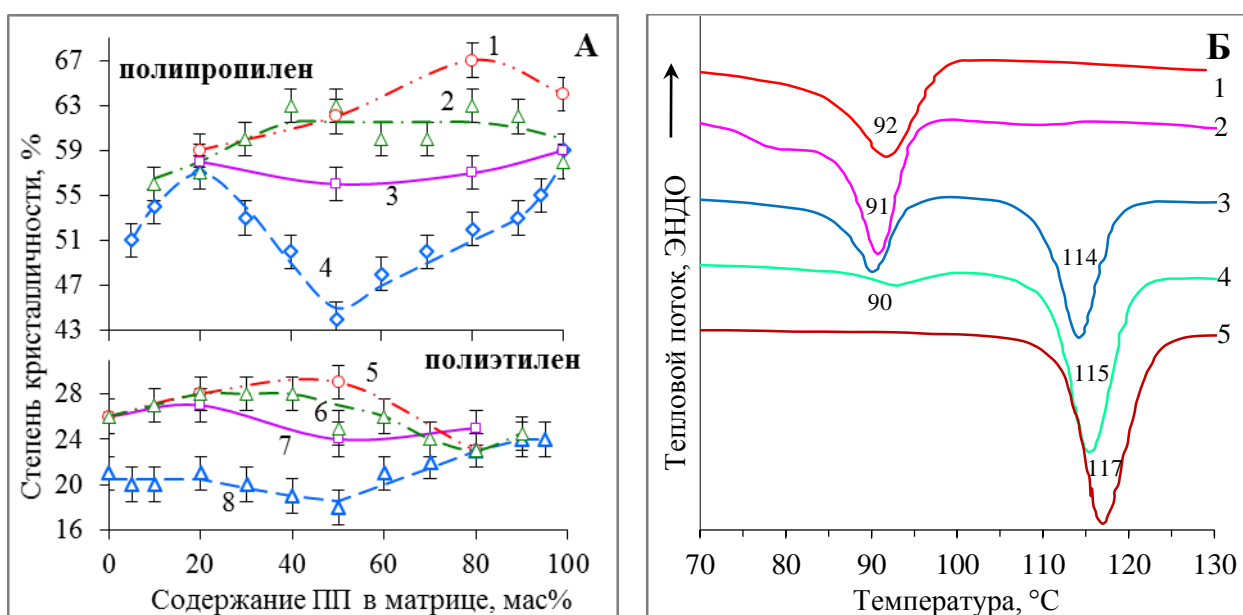
Содержание ПП в матрице, мас%	ПОЛИ- ПРОПИЛЕН		ПОЛИ- ЭТИЛЕН		ПОЛИ- ПРОПИЛЕН		ПОЛИ- ЭТИЛЕН		ПОЛИ- ПРОПИЛЕН		ПОЛИ- ЭТИЛЕН	
	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$ ( $\Delta\pm$ 0.5 $^\circ\text{C}$ )	$\chi, \%$ ( $\Delta\pm$ 1%)	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$ ( $\Delta\pm 0.5^\circ\text{C}$ )	$\chi, \%$ ( $\Delta\pm 1$ %)	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$ ( $\Delta\pm$ 0.5 $^\circ\text{C}$ )	$\chi, \%$ ( $\Delta\pm$ 1%)	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$ ( $\Delta\pm 0.5^\circ\text{C}$ )	$\chi, \%$ ( $\Delta\pm 1$ %)	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$ ( $\Delta\pm$ 0.5 $^\circ\text{C}$ )	$\chi, \%$ ( $\Delta\pm$ 1%)	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$ ( $\Delta\pm 0.5^\circ\text{C}$ )	$\chi, \%$ ( $\Delta\pm 1$ %)
	ЦЕЛЛЮЛОЗА				СТЕБЛИ ЛЬНА				ПОЛОВА ПШЕНИЦЫ			
0	-	-	107.5	26	-	-	108.5	26	-	-	106.0	26
10	164.0	56	108.0	27	-	-	-	-	-	-	-	-
20	164.0	57	107.0	28	167.0	58	108.5	27	166.0	59	107.0	28
30	165.0	60	107.0	28	-	-	-	-	-	-	-	-
40	165.0	63	107.0	28	-	-	-	-	-	-	-	-
50	165.0	63	106.5	25	166.0	56	107.5	24	165.5	62	105.5	29
60	165.5	60	107.0	26	-	-	-	-	-	-	-	-
70	165.5	60	106.5	24	-	-	-	-	-	-	-	-
80	165.5	63	106.5	23	168.0	57	108.5	25	167.5	67	108.0	23
90	166.0	62	106.0	23	-	-	-	-	-	-	-	-
100	167.0	58	-	-	168.0	59	-	-	166.5	64	-	-

При введении наполнителей степень кристалличности иПП в композициях с 30...100 мас% иПП в матрице увеличивается на 5...15 % (в зависимости от вида наполнителя) относительно ненаполненных композиций (**рисунок 20. А**). В то время как для композиций с содержанием иПП менее 30 мас% в матрице наблюдается возрастание  $\chi_{ПП}$  лишь на 1...3%. Для ПЭНП наблюдается сходная закономерность: при его высоком содержании в матрице введение наполнителя способствует возрастанию  $\chi_{ПЭ}$  на 5...7%. Таким образом, наполнитель оказывает заметное влияние на кристаллическую фазу того полимера, который является непрерывной фазой. По всей видимости, в композициях с большим содержанием иПП в матрице частицы наполнителя преимущественно находятся в иПП-фазе, при большем содержании ПЭНП – в ПЭНП-фазе.

Сравнение теплофизических параметров иПП в двойных и тройных композициях позволяет заключить, что присутствие твердофазных частиц наполнителя практически полностью нивелирует влияние жидкофазного ПЭНП на процесс кристаллизации иПП. На это указывает слабое варьирование всех наблюдаемых параметров иПП при различном содержании ПЭНП в наполненных композициях.

При анализе кривых кристаллизации тройных композиций иПП/ПЭНП/наполнитель также показаны аномалии кристаллизации иПП, подобные композициям без наполнителя. При малом содержании иПП (5...30 мас%) в полимерной матрице композиций

иПП/ПЭНП/наполнитель пик кристаллизации иПП сдвигается в область более низких температур и накладывается на пик кристаллизации ПЭНП. В качестве примера на **рисунке 20. Б** приведены кривые кристаллизации композиций иПП/ПЭНП/лён. Из рисунка видно, что пик кристаллизации иПП постепенно сдвигается в область более низких температур, при содержании иПП в полимерной матрице 20 мас% (**кривая 2**) наблюдается один экзотермический пик с низкотемпературным диффузным плечом, этот пик находится в области кристаллизации композиции ПЭНП/лён (**кривая 1**). Следовательно, присутствие наполнителя не оказывает влияния на аномалии кристаллизации иПП в расплаве ПЭНП при малом содержании иПП.

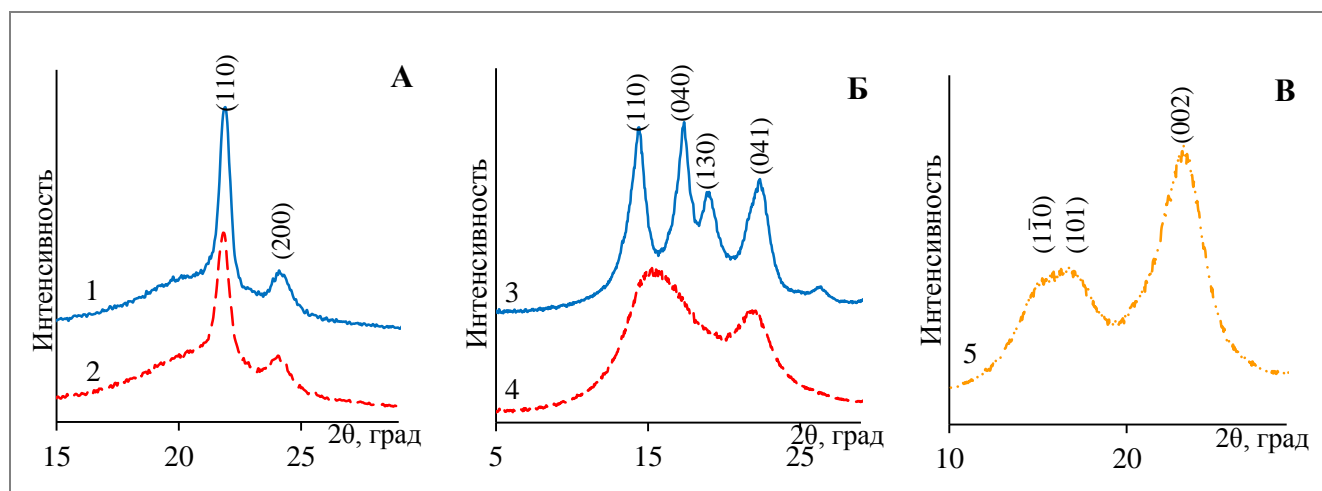


**Рисунок 20. А** – Зависимости степени кристалличности ПП (**1-4**) и ПЭ (**5-8**) в композициях ПП/ПЭ (**4 и 8**), ПП/ПЭ/целлюлоза (**2 и 6**), ПП/ПЭНП/лён (**3 и 7**), ПП/ПЭ/пшеница (**1 и 5**); **Б** – Кривые кристаллизации композиций, наполненных стеблями льна с содержанием ПП в полимерной матрице – 0 (**1**), 20 (**2**), 50 (**3**), 80 (**4**), 100 (**5**) мас%

Согласно результатам ДСК установлено, что ПЭНП оказывает большее влияние на процесс кристаллизации и свойства кристаллической фазы иПП, чем иПП на ПЭНП. В свою очередь, введение наполнителя в большей мере способствует возрастанию степени кристалличности и совершенства кристаллитов для композиций с большим содержанием иПП в матрице. В виду этого, методом рентгеноструктурного анализа (РСА) проведен анализ влияния добавок ПЭНП и целлюлозы на тип кристаллической решетки иПП. При этом влияние добавок ПЭНП на иПП сравнивается с влиянием скорости кристаллизации гомополимера иПП.

### 3.2.2. Исследование кристаллической структуры полимерной матрицы методом рентгеноструктурного анализа (РСА)

Для определения типа кристаллических решёток индивидуальных полимеров получены рентгенограммы иПП и ПЭНП, подвергнутых быстрой и медленной кристаллизации, а также исходной целлюлозы (**рисунок 21. А**). На основании характера полученных дифрактограмм и положений дифракционных пиков, определяли тип кристаллической решетки иПП, ПЭНП и целлюлозы.



**Рисунок 21.** А – дифрактограммы ПЭНП после медленной (1) и быстрой (2) кристаллизации; Б – дифрактограммы иПП после медленной (3) и быстрой (4) кристаллизации; В – дифрактограмма порошковой целлюлозы (5)

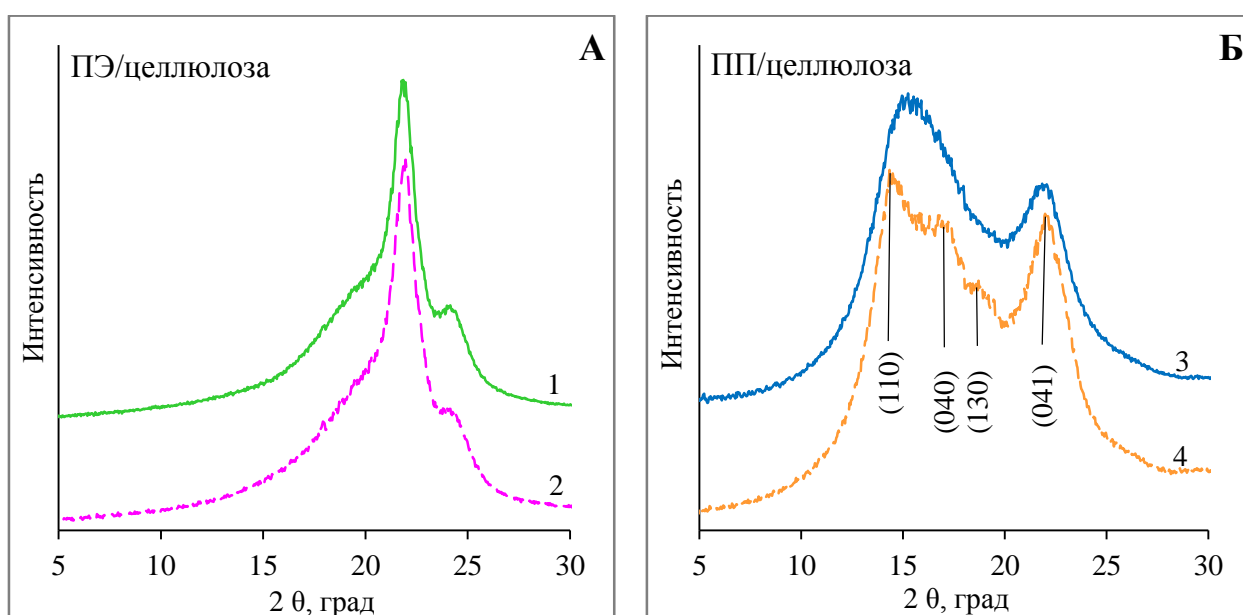
Согласно положениям дифракционных пиков (110) и (200) на **рисунке 21. А**, исследуемый ПЭНП вне зависимости от условий кристаллизации (как при быстром охлаждении при закалке в воде (**кривая 2**), так и при медленном охлаждении на воздухе (**кривая 1**)) находится в модификации I, которой соответствует орторомбическая кристаллическая решетка. Таким образом, условия кристаллизации не влияют на тип кристаллической решетки ПЭНП, в зависимости от условий охлаждения расплава меняется только доля кристаллической фазы и размеры кристаллитов ПЭНП. Так, при медленном охлаждении индекс кристалличности ПЭНП составляет  $(25 \pm 3)\%$  с мнимыми размерами кристаллитов  $(9.0 \pm 0.1)$  нм. При закалке ПЭНП индекс кристалличности и размеры кристаллитов несколько уменьшаются до  $(20 \pm 3)\%$  и  $(8.5 \pm 0.2)$  нм, соответственно.

В то же время, исследуемый иПП имеет различные структуры в зависимости от скорости его кристаллизации (**рисунке 21. Б**). В том случае, когда процесс кристаллизации иПП протекает медленно, образуется более совершенная моноклинная кристаллическая решетка с достаточно четкими рефлексами, соответствующими  $\alpha$ -форме (**кривая 3**). При ускорении процесса

кристаллизации (закалка в воде), как следует из полученных дифрактограмм (**кривая 4**), образуется мезоморфная форма иПП с несовершенной квазикристаллической структурой. Аналогичная закономерность изменения структуры иПП в зависимости от условий кристаллизации была показана в работах [27, 28]. Согласно расчётам по формуле Шеррера, зависимость размеров кристаллитов иПП от скорости кристаллизации имеет более явный характер по сравнению с ПЭНП. Так, мнимый размер кристаллитов иПП составляет  $(12.0 \pm 0.1)$  нм и  $(2.8 \pm 0.1)$  нм при медленной и быстрой кристаллизации иПП, соответственно.

Дифрактограмма целлюлозы имеет рефлексы, характерные для нативной целлюлозы с модификацией кристаллитов I, которой соответствует моноклинная кристаллическая решетка (**рисунок 21. В**). На дифрактограмме, наряду с рефлексами (101) и (002), характерными и для формы I $\alpha$ , и для формы I $\beta$ , присутствует рефлекс при  $2\theta = 14.8^\circ$ , характерный только для формы I $\beta$  [217], что подтверждает двухфазность исследуемой целлюлозы.

С целью установления влияния целлюлозного наполнителя на структуру иПП и ПЭНП методом рентгеновской дифракции исследованы композиции иПП/целлюлоза и ПЭНП/целлюлоза в соотношении полимер/наполнитель=70/30 по массе, полученные при быстрой кристаллизации расплавов (охлаждение в воде). Для анализа изменений, происходящих в кристаллических фазах иПП и ПЭНП в присутствии наполнителя, произведено вычитание из полученных дифрактограмм композиций дифрактограммы целлюлозы (**рисунок 21. В, кривая 5**) в соответствии с её содержанием в композициях. Полученные после такого вычитания дифрактограммы композиций иПП и ПЭНП с целлюлозой приведены на **рисунок 22**.

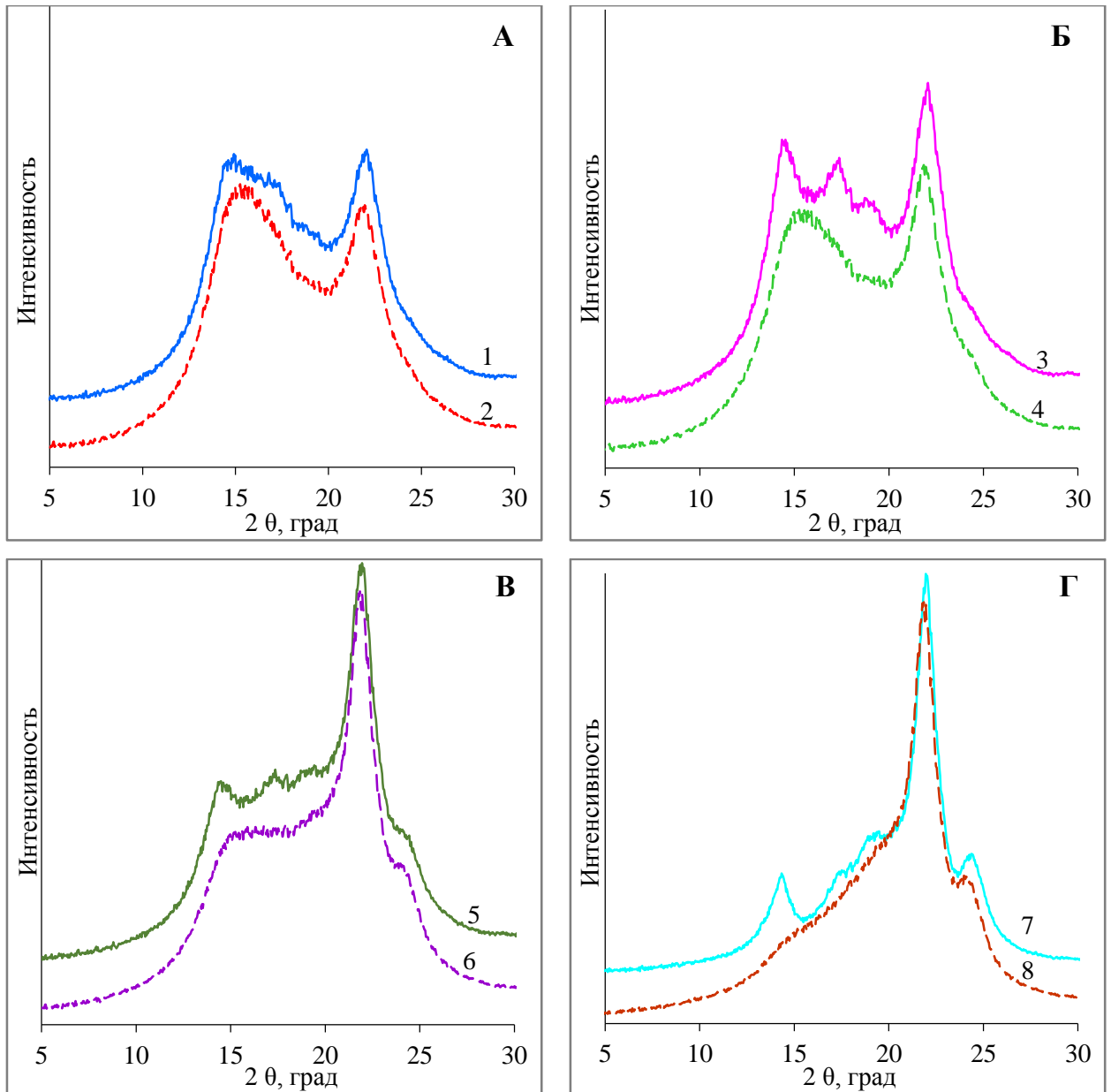


**Рисунок 22.** А – дифрактограммы ПЭНП (1) и композиции ПЭНП/целлюлоза=70/30 с вычитанием целлюлозы (2); Б – дифрактограммы иПП (3) и композиции иПП/целлюлоза=70/30 с вычитанием целлюлозы (4)

На **рисунке 22. А** видно, что положения дифракционных пиков ПЭНП в композиции с целлюлозой (**кривая 2**) и чистого ПЭНП (**кривая 1**) совпадают. Таким образом, добавление целлюлозы не влияет на кристаллическую модификацию ПЭНП. В то же время, целлюлоза оказывает заметное влияние на кристаллическую фазу иПП. Так, в присутствии целлюлозы, несмотря на быстро протекающую кристаллизацию, на дифрактограмме композиции иПП с целлюлозой после вычитания дифрактограммы целлюлозы (**рисунке 22. А, кривая 4**) кроме наличия ожидаемых рефлексов мезоморфного иПП наблюдаются рефлексы, соответствующие  $\alpha$ -форме иПП. По-видимому, на развитой поверхности мелкодисперсной целлюлозы имеются многочисленные центры кристаллизации, которые вероятно являются источником формирования регулярной  $\alpha$ -формы иПП. Однако, эти рефлексы не столь четкие, как в случае медленно закристаллизованного иПП без добавления целлюлозы (**рисунке 22. Б, кривая 3**).

Показана способность ПЭНП модифицировать структуру иПП. При анализе дифрактограмм быстро закристаллизованных образцов двойных композиций иПП/ПЭНП обнаружены отклонения от аддитивности. На **рисунке 23** представлены дифрактограммы смесей иПП/ПЭНП в различном соотношении, полученные экспериментально (**сплошные кривые 1, 3, 5, 7**) и путем сложения дифрактограмм иПП в мезоморфной форме и дифрактограммы ПЭНП в соответствии с составом композиций (**пунктирные кривые 2, 4, 6, 8**).

Как видно из **рисунка 23**, наблюдается несовпадение суммарных дифрактограмм смесей иПП/ПЭНП, полученных экспериментально и путем сложения исходных дифрактограмм мезоморфного иПП и ПЭНП. Несмотря на быструю кристаллизацию расплава полимеров, на всех дифрактограммах композиций иПП/ПЭНП, полученных экспериментально, наблюдаются рефлексы, соответствующие  $\alpha$ -форме иПП. Следовательно, присутствие ПЭНП в композиции приводит к частичному упорядочению квазикристаллической мезоморфной фазы иПП с образованием  $\alpha$ -формы (**таблица 11**).



**Рисунок 23.** Дифрактограммы композиций иПП/ПЭНП, полученные экспериментально (сплошные **кривые 1, 3, 5, 7**) и путем аддитивного сложения (пунктирные **кривые 2, 4, 6, 8**), с содержанием иПП в матрице 90 (**А**), 80 (**Б**), 50 (**В**), 20 (**Г**) мас%

Путем разложения дифрактограмм композиций иПП/ПЭНП и иПП/ПЭНП/целлюлоза (после вычитания дифрактограммы целлюлозы) рассчитано количественное соотношение иПП в  $\alpha$ -форме и в мезоморфной форме. Также определены индекс кристалличности и мнимые размеры кристаллитов иПП (**таблица 11**).

Следует отметить, что для всех исследованных в работе полимерных образцов значения степени кристалличности иПП, определенные методом ДСК, несколько выше значений индекса кристалличности, определенных методом РДА. Этот известный факт можно объяснить тем, что рентгеновский метод оценки степени кристалличности учитывает только области, имеющие трехмерный порядок. При оценке же степени кристалличности методом ДСК в ее величину

вносит вклад структурное состояние аморфных областей (частичное упорядочение, выпрямленные проходные цепи).

Как видно из **таблицы 11**, добавление к иПП до 50 мас% ПЭНП приводит к частичному упорядочению кристаллической фазы иПП. Наибольшей долей совершенной  $\alpha$ -формы иПП характеризуются двойные композиции иПП/ПЭНП с содержанием иПП 20 и 80 мас% - 40 и 80 мас%, соответственно. Причем мнимые размеры кристаллитов иПП для этих композиций примерно в 3 раза больше, чем у остальных композиций.

**Таблица 11.** Индекс кристалличности ( $\chi_{index}$ ), мнимый размер кристаллитов ( $L_{cr}$ ) и соотношение количества  $\alpha$ -формы и мезоморфной формы ( $\alpha/meso$ ) иПП в двойных иПП/ПЭНП и тройных иПП/ПЭНП/целлюлоза композициях

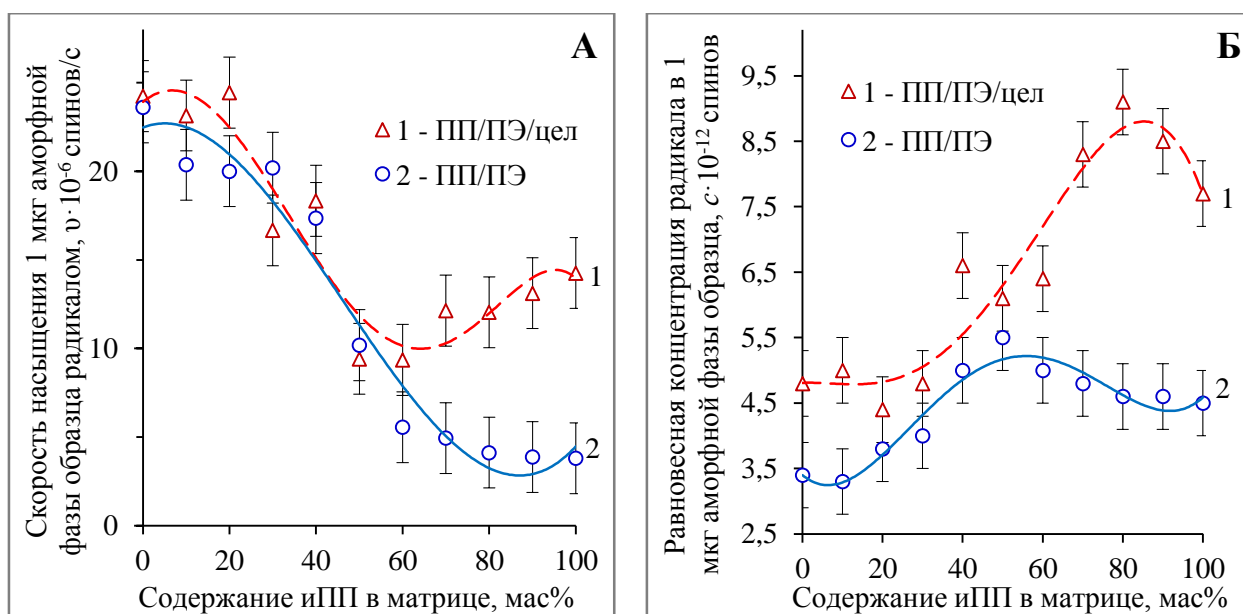
Содержание иПП в матрице, мас%	иПП/ПЭНП			иПП/ПЭНП/целлюлоза		
	$\chi_{index}$ , % ( $\Delta\pm 2\%$ )	$L_{cr}$ , нм ( $\Delta\pm 0.2$ нм)	$\alpha/meso$ , % ( $\Delta\pm 5\%$ )	$\chi_{index}$ , % ( $\Delta\pm 2\%$ )	$L_{cr}$ , нм ( $\Delta\pm 0.1$ нм)	$\alpha/meso$ , % ( $\Delta\pm 5\%$ )
100	42	2.8	0/100	44	3.6	30/70
90	40	3.0	10/90	-	-	-
80	38	7.2	40/60	46	7.0	35/65
70	38	4.8	30/70	-	-	-
50	40	3.6	25/75	44	3.8	25/75
30	46	5.2	30/70	-	-	-
20	50	-	-	48	-	20/80

Для тройных композиций иПП/ПЭНП/целлюлоза соотношение  $\alpha$ -форма/мезоморфная форма иПП составляет 25...45% в зависимости от соотношения иПП/ПЭНП в полимерной матрице. Важно отметить, что структурирующая роль целлюлозы в композициях с матрицей на основе иПП/ПЭНП реализуется лишь в том случае, если иПП является непрерывной фазой – 100 и 80 мас% иПП в полимерной матрице (**таблица 11**). Только для этих композиций наполнение целлюлозой способствует увеличению доли  $\alpha$ -формы и размера кристаллитов иПП. При этом наличие твердофазной целлюлозы значительно снижает роль ПЭНП в образовании более регулярной структуры иПП. Так доля  $\alpha$ -формы иПП в тройных полимерных композициях иПП/ПЭНП/целлюлоза составляет 25...35% вне зависимости от количества ПЭНП в смеси.

Можно полагать, что влияние ПЭНП и целлюлозы на кристаллизацию иПП разделено во времени и осуществляется по двум различным механизмам. В случае композиций с целлюлозой кристаллизации иПП в объеме предшествует гетерогенное зародышеобразование на поверхности частиц целлюлозы. В противоположность этому, пластифицирующая роль ПЭНП, находящегося в расплавленном состоянии, может проявляться только в течение самого процесса кристаллизации иПП, создавая более благоприятные условия для регулярной укладки его макроцепей.

### 3.2.3. Изучение структурно-динамических свойств аморфной фазы полиметроой матрицы методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)

Исследование аморфной фазы иПП и ПЭНП в смесевых композициях различного состава проводилось методом ЭПР-спектроскопии с применением парамагнитного зонда. Установлено, что радикал способен сорбироваться только аморфной фазой полимеров иПП и ПЭНП, поэтому все расчёты нормированы на общую долю аморфной фазы иПП и ПЭНП каждого образца. По кинетическим кривым насыщения образцов парами радикала определяли скорость сорбции (**рисунок 24. А**) и значения равновесной концентрации радикала в 1 мкг аморфных областей полимеров (**рисунок 24. Б**). При этом количество сорбируемого образцом радикала определяли по площади интегрированных ЭПР-спектров. Сегментальную подвижность в аморфных областях композиций оценивали по скорости вращения радикала-зонда (время корреляции) и форме ЭПР-спектров радикала в образцах.



**Рисунок 24. А** – Зависимость скорости насыщения радикалом-зондом 1 мкг аморфной фазы образца от содержания иПП в полимерной матрице для композиций иПП/ПЭНП/целлюлоза (**1**) и иПП/ПЭНП (**2**); **Б** – Зависимости равновесной концентрации радикала-зонда в 1 мкг аморфной области полимеров от содержания иПП в полимерной матрице для композиций иПП/ПЭНП/целлюлоза (**1**) и иПП/ПЭНП (**2**)

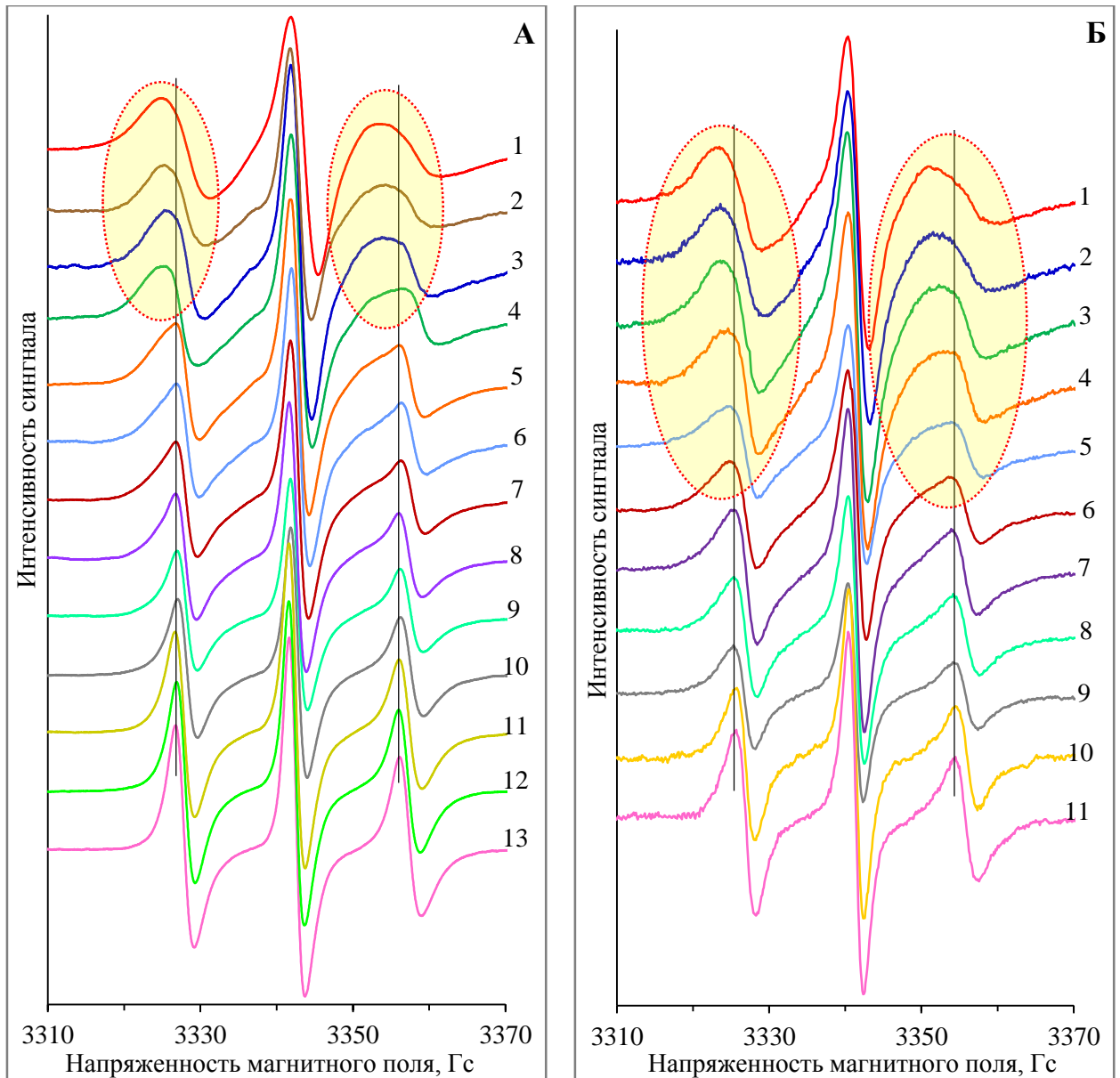
Для двойных композиций иПП/ПЭНП скорость сорбции радикала аморфной фазой снижается, а время достижения равновесной концентрации увеличивается по мере роста содержания иПП (**рисунок 24. А, кривая 2**). Наблюдаемое замедление диффузионного процесса в композиции с высоким содержанием иПП связано с более низкой молекулярной подвижностью иПП ( $17.5 \times 10^{-10}$  с) по сравнению с ПЭНП ( $5.5 \times 10^{-10}$  с). Более высокие значения равновесной



концентрации радикала-зонда в смесях иПП/ПЭНП, имеющих структуру взаимопроникающих сеток, по-видимому, связано с большей степенью разнородности структуры смеси полимеров с малой степенью совместимости (**рисунок 24. Б, кривая 2**).

Ускорение процесса насыщения радикалом при наполнении смесей полимеров иПП/ПЭНП целлюлозой, может быть связано с увеличением доли поверхностных звеньев макромолекул полимеров с более высокой энергией (**рисунок 24. А**). Применяемый нитроксильный радикал-зонд, тетраметилпиперидиноксил, имеет двойственную природу (полярную и неполярную части), поэтому преимущественно концентрируется в областях контакта неполярных полиолефинов и частицами полярного природного наполнителя. Малая доля аморфных областей в композициях с высоким содержанием иПП обуславливает высокую концентрацию частиц наполнителя, что сказывается на более интенсивном увеличении доли поверхностных макромолекул полимеров при наполнении. Так для смесей высоким содержанием иПП увеличение скорости сорбции радикала наиболее значительно (в 5...6 раз по сравнению с ненаполненными композициями). Также наблюдается увеличение концентрации сорбируемого радикала при наполнении композиций целлюлозой (**рисунок 24. Б**). Причем для композиций с высоким содержанием иПП увеличение равновесной концентрации радикала наиболее значительно (почти в 2 раза относительно ненаполненных композитов).

На **рисунке 25** представлены ЭПР-спектры двойных иПП/ПЭНП (**А**) и тройных иПП/ПЭНП/целлюлоза (**Б**) композиций. Как для двойных, так и для тройных композиций отчетливо видна сложная форма ЭПР-спектра для композиций с высоким содержанием иПП в матрице. Причем для ненаполненных композиций иПП/ПЭНП изменение формы триплетов происходит при содержании иПП 70...80 мас%, а для тройных композиций иПП/ПЭНП/целлюлоза – при содержании иПП 50...60 мас%, что, по всей видимости, связано с изменением диапазона составов, соответствующих обращению фаз в матрице. Схожие точки перехода наблюдаются на зависимости времени достижения равновесной концентрации от соотношения полимеров в матрице.



**Рисунок 25.** А – ЭПР-спектры нитроксильного радикала-зонда двойных композиций иПП/ПЭНП с содержанием иПП 100 (1), 95 (2), 90 (3), 80 (4), 70 (5), 60 (6), 50 (7), 40 (8), 30 (9), 20 (10), 10 (11), 5 (12), 0 (13) мас%; Б – ЭПР-спектры радикала-зонда тройных композиций иПП/ПЭНП/целлюлоза с содержанием иПП в матрице 100 (1), 90 (2), 80 (3), 70 (4), 60 (5), 50 (6), 40 (7), 30 (8), 20 (9), 10 (10), 0 (11) мас%

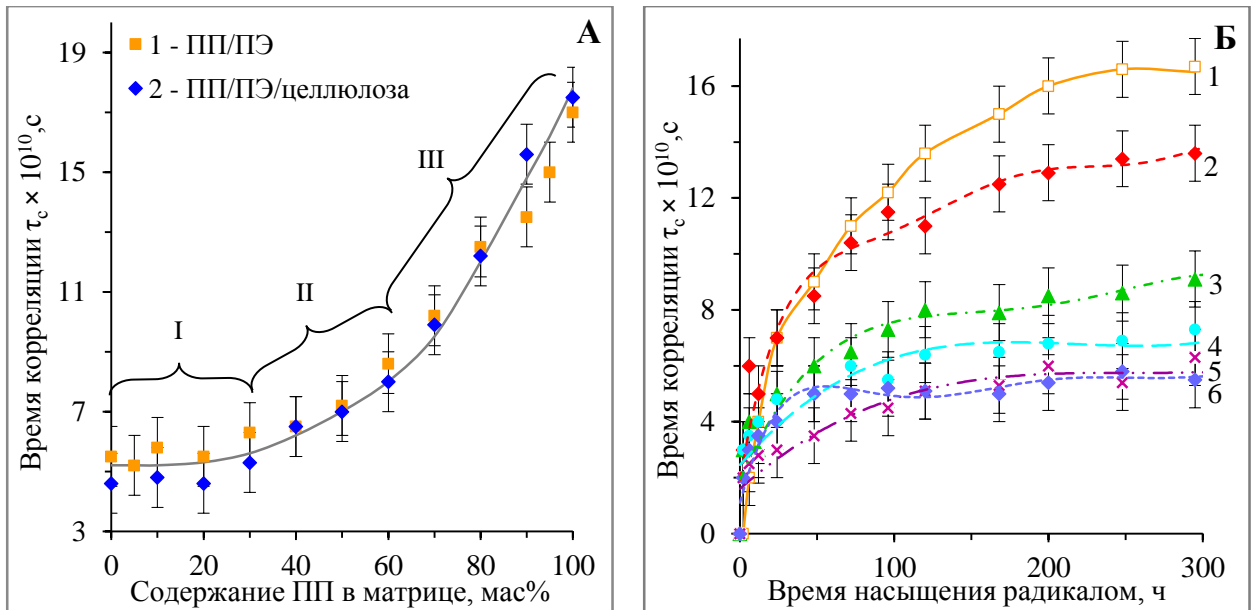
Путем разложения экспериментальных ЭПР-спектров на быструю и медленную составляющие вращательного движения радикала-зонда определены приблизительные соотношения их долей и время корреляции составляющих (**таблица 12**). Для композиций выявлено уменьшение доли медленной составляющей, а также ускорение вращения радикала симбатно уменьшению содержания иПП в композите. Время корреляции быстрой составляющей практически не изменяется при изменении состава матрицы композита.

**Таблица 12.** Доля и время корреляции вращения радикала-зонда в более плотных (медленная компонента) и менее плотных (быстрая компонента) аморфных областях композиций иПП/ПЭНП и иПП/ПЭНП/целлюлоза

Содержание иПП в матрице, мас%	иПП/ПЭНП			иПП/ПЭНП/целлюлоза		
	Соотношение быстрой / медленной компонент спектра	Время корреляции вращения радикала компонент спектра, $\tau \cdot 10^{10}$ с ( $\Delta \pm 1 \cdot 10^{10}$ с)		Соотношение быстрой / медленной компонент спектра	Время корреляции вращения радикала компонент спектра, $\tau \cdot 10^{10}$ с ( $\Delta \pm 1 \cdot 10^{10}$ с)	
		быстрая	медленная		быстрая	медленная
100	0.1/99.9	-	25	1/99	-	28
95	2/98	-	25	-	-	-
90	4/96	4	23	4/96	4	27
80	11/89	4	20	5/95	3	19
70	46/54	4	15	13/87	3	15
60	-	-	-	22/78	4	13

Согласно экспериментальным ЭПР-спектрам произведён расчёт аддитивного времени корреляции ( $\tau_c$ ) для композиций различных составов (**рисунок 26. А**). Как указывалось, выше, время корреляции вращения радикала-зонда в иПП гораздо больше, чем в ПЭНП. Прежде всего, это связано с особенностями пространственной организации полимеров. Оптимальная конформация цепи иПП представляет собой спираль типа 3/1, в то время как цепь ПЭНП имеет конформацию плоского зигзага, обуславливающую более свободное вращение сегментов макроцепи. Поэтому, несмотря на большую плотность, ПЭНП имеет меньшую жесткость сегментов, чем иПП.

Наблюдаемые закономерности можно объяснить с позиции неомогенности аморфной фазы иПП, в то время, как в ПЭНП аморфная фаза имеет однородную структуру. На начальном этапе выдержки образцов в парах радикала он сорбируется в наиболее рыхлых областях аморфной фазы иПП, о чем свидетельствует низкое время корреляции (**рисунок 26. Б, кривая 1**). Со временем все большее количество радикала проникает в более плотные структуры аморфной фазы иПП и, как следствие, время корреляции постепенно возрастает. После выдержки иПП в парах радикала в течение 300 часов достигается насыщение, и время корреляции не меняется.

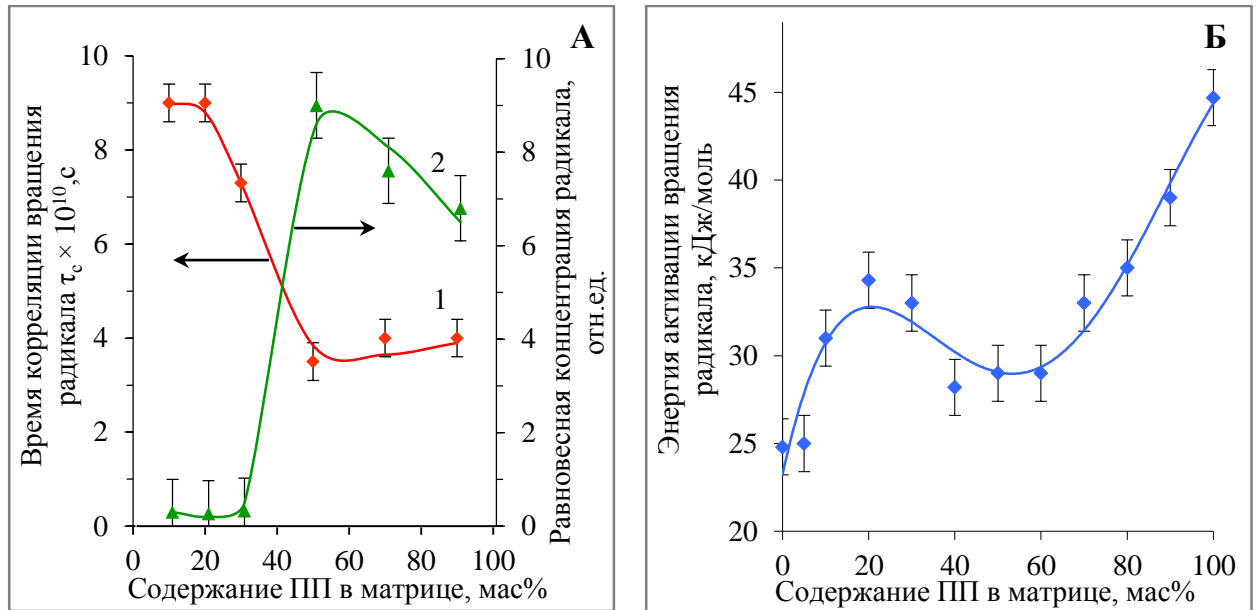


**Рисунок 26.** А – Зависимость времени корреляции вращения радикала-зонда по достижению равновесной концентрации от содержания иПП в матрице композиций иПП/ПЭНП (1) и иПП/ПЭНП/целлюлоза (2); Б – Зависимость времени корреляции вращения радикала-зонда от периода насыщения радикалом для композиций иПП/ПЭНП с содержанием иПП 100 (1), 80 (2), 70 (3), 50 (4), 30 (5), 0 (6) мас%

Для двойных и тройных композиций наблюдается суммарное отклонение указанной выше зависимости от аддитивности в сторону ПЭНП. В зависимости от величины отклонения от аддитивности кривые на **рисунке 26. А** можно разделить на 3 участка: **I** – от 0 до 30 мас%; **II** – от 30 до 70 мас% и **III** – от 70 до 100 мас% иПП в полимерной матрице. Неаддитивная зависимость  $\tau_c$  от состава косвенно свидетельствует о частичной совместимости иПП и ПЭНП с образованием межфазного слоя. В работах [7, 63] была показана возможность формирования межфазного слоя при компаундировании полиолефинов в определенных соотношениях, что свидетельствовало о частичной совместимости полимеров. Различные величины отклонения от аддитивности в нашем случае можно объяснить изменением плотности и сегментальной подвижности в межфазных областях при варьировании состава смесей.

Зависимости времени корреляции вращения радикала (**кривая 1**) и количества сорбируемого радикала (**кривая 2**) в межфазной области от состава двойных композиций иПП/ПЭНП представлены на **рисунке 27**. Из рисунка видно, что на **участке I** межфазные области характеризуются более низкой сегментальной подвижностью ( $7...9 \times 10^{-10}$  с) по сравнению с межфазными областями на **участках II и III** ( $3.5...4 \times 10^{-10}$  с). При содержании иПП в смеси менее 50 мас% (**участок I**) он образует дискретные домены в матрице ПЭНП. При насыщении радикал свободно проникает в аморфную фазу ПЭНП, однако его проникновение в иПП, видимо, затруднено достаточно жестким межфазным слоем между аморфными областями иПП и ПЭНП.

Об этом также свидетельствует низкая концентрация радикала в межфазных областях композиций этих составов (**рисунок 27. А, кривая 2**).



**Рисунок 27. А** – Зависимость времени корреляции вращения радикала-зонда (1) и концентрации радикала (2) в межфазных областях от содержания иПП в композициях иПП/ПЭНП; **Б** – Зависимость энергии активации вращения радикала-зонда от содержания иПП в композициях иПП/ПЭНП

Скорее всего, это связано с аномалиями процесса кристаллизации этих композиций, в результате которого формируется неравновесная структура материала с большим количеством жестких напряженных проходных цепей. Следует отметить, что в работе [218] показано значительное увеличение скорости озонного окисления смесей иПП/ПЭНП с содержанием иПП 10...30 мас%, что также говорит об образовании неравновесной структуры.

При содержании иПП в смеси от 30 до 70 мас% (**рисунок 26. А, участок II**) для образцов характерна структура типа «сетка в сетке», жесткость межфазных областей снижается, и появляются более благоприятные условия для проникновения радикала в иПП. Поэтому, на этом участке наблюдается некоторое увеличение  $\tau_c$  при возрастании содержания иПП (от 5 до  $10 \times 10^{10}$  с) (**рисунок 26. А**).

Минимальное значение  $\tau_c$  и максимальная концентрации радикала наблюдаются в межфазных областях образца, содержащего 50 мас% иПП в матрице композита иПП/ПЭНП (**рисунок 27. А**). Это говорит об образовании менее плотной пограничной области, что, видимо, связано с взаимопроникновением сегментов макроцепей иПП и ПЭНП и увеличением доли межфазной области.

На **участке III** (**рисунок 26. А**) материал представляет собой матрицу иПП с распределенными в ней ПЭНП доменами. Однако межфазные области характеризуются высокой

сегментальной подвижностью (**рисунок 27. А, кривая 1**), поэтому радикал способен свободно проникать к ПЭНП, в результате чего, аддитивное  $\tau_c$  резко падает при добавлении ПЭНП к иПП (**рисунок 26. А, участок III**)

Отрицательное отклонение зависимости « $\tau_c$  – соотношение иПП/ПЭНП» от аддитивности, по-видимому, связано с возможностью ПЭНП модифицировать иПП. Пластифицирующее действие малых добавок ПЭНП на иПП, способствующее увеличению его сегментальной подвижности в аморфных областях показано в работах [4, 176].

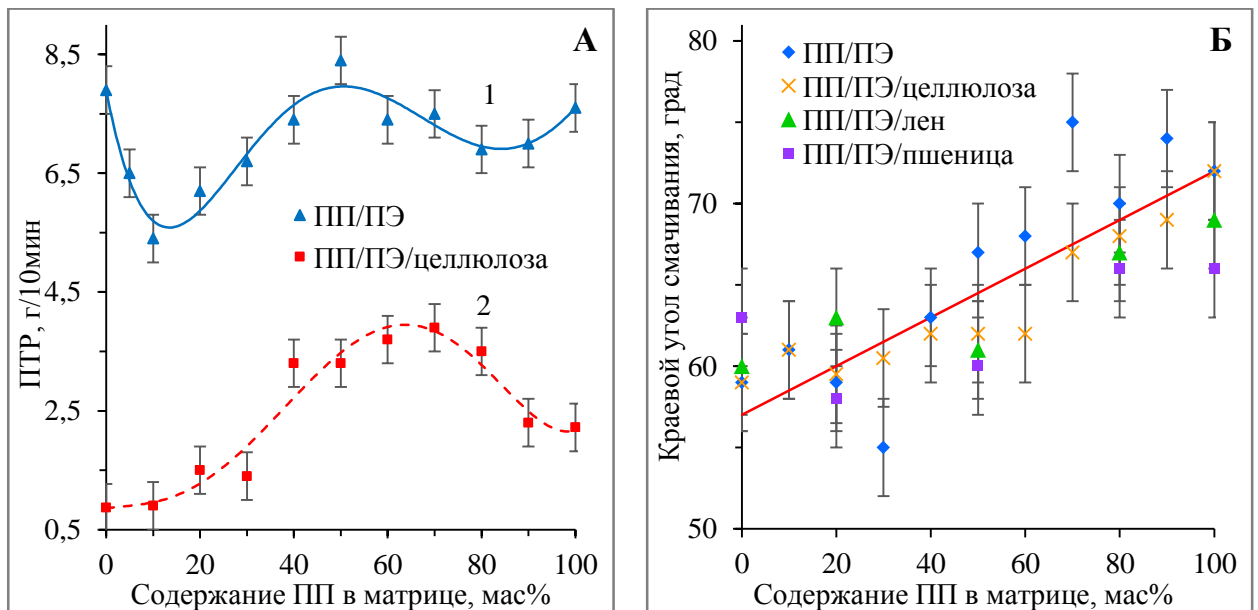
Согласно температурным зависимостям времени корреляции вращения радикала от соотношения иПП/ПЭНП в композициях определены значения энергии активации вращения радикала-зонда  $E_a$  (**рисунок 27. Б**). Характер изменения  $E_a$  от состава смеси указывает на наличие трех диапазонов составов, отличающихся своей морфологией, а также доказывает существенное взаимное влияние иПП и ПЭНП на формирование структуры аморфной фазы композиции.

Из рисунка видно, что  $E_a$  растет от 24,8 до 44,7 кДж/моль при переходе от ПЭНП к иПП. Известно, что вращательное движение радикала-зонда связано с  $\beta$ -релаксационным процессом полимеров, в котором принимает участие независимый кинетический сегмент макроцепи полимера [174]. Независимый кинетический сегмент иПП имеет большую жесткость, по сравнению с сегментом ПЭНП. Этим и обусловлена разница в значениях  $E_a$  рассматриваемых полимеров. Как и случае зависимости величины  $\tau_c$  от состава смеси (**рисунок 26. А**), характер зависимости  $E_a$  от состава (**рисунок 27. Б**) указывает на большую чувствительность рассматриваемого параметра к содержанию более гибкого компонента – ПЭНП. Исключение составляет диапазон смесей с содержанием иПП 10...30 мас%, для которого характерна аномальная кристаллизация с формированием неравновесной надмолекулярной структуры.

### 3.2.4. Исследование физическо-химических свойств композиций

Исследование структуры и физико-химических свойств материалов позволяет не только проанализировать их поведение при эксплуатации, но и спрогнозировать способность материалов к ускоренному биоразложению после выхода их эксплуатации. Причем, прежде всего настоящий раздел работы посвящен выявлению параметров, способных той или иной мере повлиять на скорость биодеструкции материалов в условиях окружающей среды. Согласно работам [77, 134] почвенные микроорганизмы, преимущественно грибы, прикрепившись к поверхности материала, способны использовать компоненты композиционных полимерных материалов в качестве источники углерода. При этом определяющими факторами биодоступности композиционных материалов являются структура композитов (в частности их плотность), гидрофильность поверхности, а также способность к водопоглощению.

Важнейшей реологической характеристикой полимерных материалов является вязкость, которая характеризуется величиной показателя текучести расплава (ПТР). Причем этот параметр важен как для выбора метода переработки [219], так и для характеристики структурных особенностей материала. Полученные зависимости ПТР от состава полимерной матрицы ненаполненных и наполненных материалов позволяют определить области повышения вязкости расплава иПП и ПЭНП (композиции с содержанием иПП 5...30 мас% и 80...95 мас%), по всей видимости, объясняемые наиболее интенсивным взаимодействием полимеров в расплаве (**рисунок 28. А**). Наименьшая вязкость расплава наблюдается для составов с содержанием иПП в полимерной матрице в диапазоне 40...60 мас%. При наполнении полимерной матрицы целлюлозой, льном и пшеницей характер зависимости ПТР от состава полимерной матрицы сохраняется. При этом значительно повышается вязкость наполненных композиций значительно повышается. Для большинства соотношений иПП/ПЭНП композиты, содержащие волокнистые наполнители (лен и целлюлозу) имеют большую вязкость по сравнению с материалами со сферической формой частиц наполнителя (пшеница).



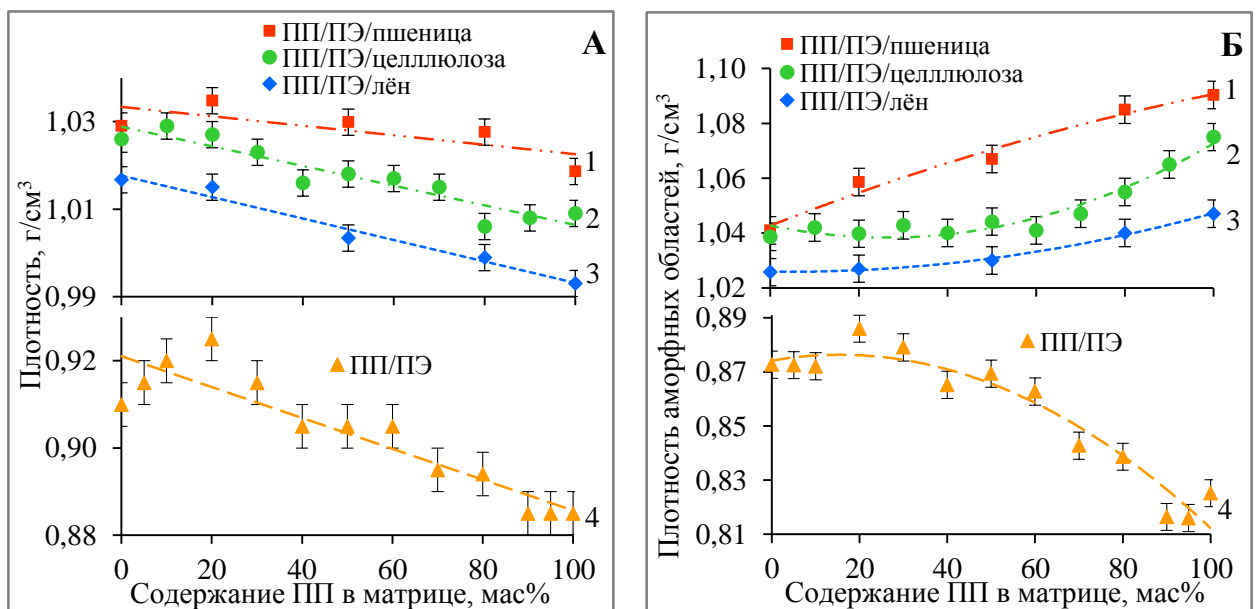
**Рисунок 28. А** – Зависимость показателя текучести расплава (ПТР) ( $190^{\circ}\text{C}$ , 5 кг) от содержания иПП в двойных иПП/ПЭНП (1) и тройных иПП/ПЭНП/целлюлоза (2) композициях; **Б** – Зависимость значений краевого угла смачивания водой от содержания иПП в матрице для композиций иПП/ПЭНП (1), иПП/ПЭНП/целлюлоза (2), иПП/ПЭНП/лён (3), иПП/ПЭНП/пшеница (4)

Исследуемые композиции характеризуются невысокими значениями гидрофильности поверхности, свойственными для полиолефинов (краевой угол смачивания пленочных материалов дистиллированной водой составляет  $\theta = 54...75^{\circ}$ ) (**рисунок 28. Б**) [220]. При этом гидрофильность материалов с большим содержанием ПЭНП ( $\theta = 57\pm 3^{\circ}$ ) несколько выше, чем гидрофильность композитов с преимущественным содержанием иПП ( $\theta = 71\pm 3^{\circ}$ ). Введение

наполнителя не оказывает влияния на показатель гидрофильности поверхности материалов, что также доказывает тот факт, что частицы наполнителей закапсулированы в полимерной матрице.

Плотность композиционных материалов на основе ПП/ПЭ-матрицы монотонно уменьшается по мере увеличения иПП в композите, что связано с особенностями молекулярного строения полимеров (**рисунок 29. А, кривая 4**). При пересчете значений плотности на аморфную фазу полимеров тенденция сохраняется к снижению плотности по мере увеличения иПП в смеси, с небольшим отклонением значений плотности от аддитивности в сторону ПЭНП (**рисунок 29. Б. кривая 4**).

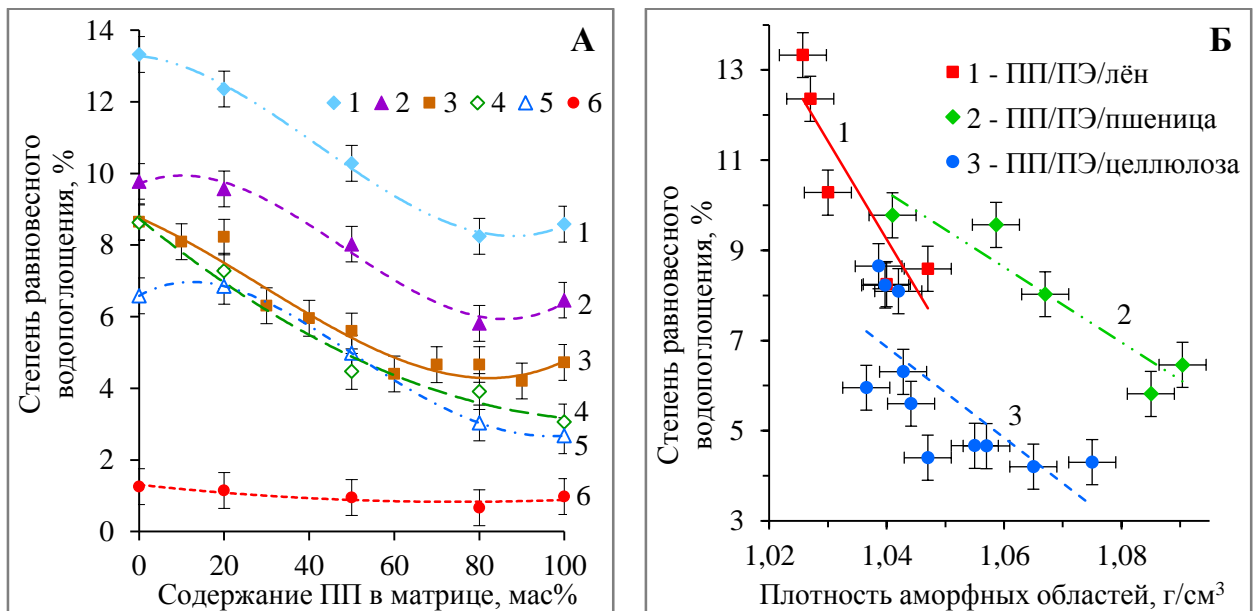
При введении в полимерную матрицу целлюлозы, льна или пшеницы наполнитель сосредотачивается преимущественно в аморфной части матрицы, при этом плотность материалов увеличивается. Рост плотности аморфной области композитов связан с тем, что истинная плотность наполнителей превышает  $1 \text{ г/см}^3$ . Необходимо отметить, что плотность аморфных областей композитов с высоким содержанием иПП выше, чем композитов с ПЭНП-матрицей, что объясняется более высокой степенью кристалличности иПП, а, следовательно, более высокой концентрацией частиц наполнителя в единице объема аморфной фазы иПП (**рисунок 29. Б**). Большая концентрация наполнителя аморфной фазе композиционных материалов с иПП-матрицей может обуславливать большую доступность наполнителя для воздействия микроорганизмов окружающей среды.



**Рисунок 29. А** – Зависимость плотности композиций иПП/ПЭНП/пшеница (1), иПП/ПЭНП/целлюлоза (2), иПП/ПЭНП/лён (3), иПП/ПЭНП (4) от содержания иПП: **А** – в расчёте на весь образец; **Б** – в расчёте на аморфную область с наполнителем



Равновесные значения водопоглощения для композитов разных составов с учетом и без учета вымывания наполнителя приведены на **рисунке 30. А**. Ненаполненные композиции иПП/ПЭНП характеризуются малой способностью к водопоглощению (~1% по массе образца). При введении наполнителя в полимер происходит увеличение показателя водопоглощения в 3...5 раза в случае ПП-матрицы и в 7...10 раз в случае ПЭНП-матрицы по сравнению с ненаполненными полиолефиновыми композициями. Так, композиционные материалы с ПЭНП матрицей характеризуются степенью водопоглощения ( $9\pm 1$ )% по массе, а материалы на основе иПП – ( $4\pm 1$ )% по массе. Образцы ПЭНП с наполнением измельченными стеблями льна показывают наибольшую способность к водопоглощению (14.5% по массе с учётом вымывания), что по-видимому, связано с большим размером частиц этого наполнителя.



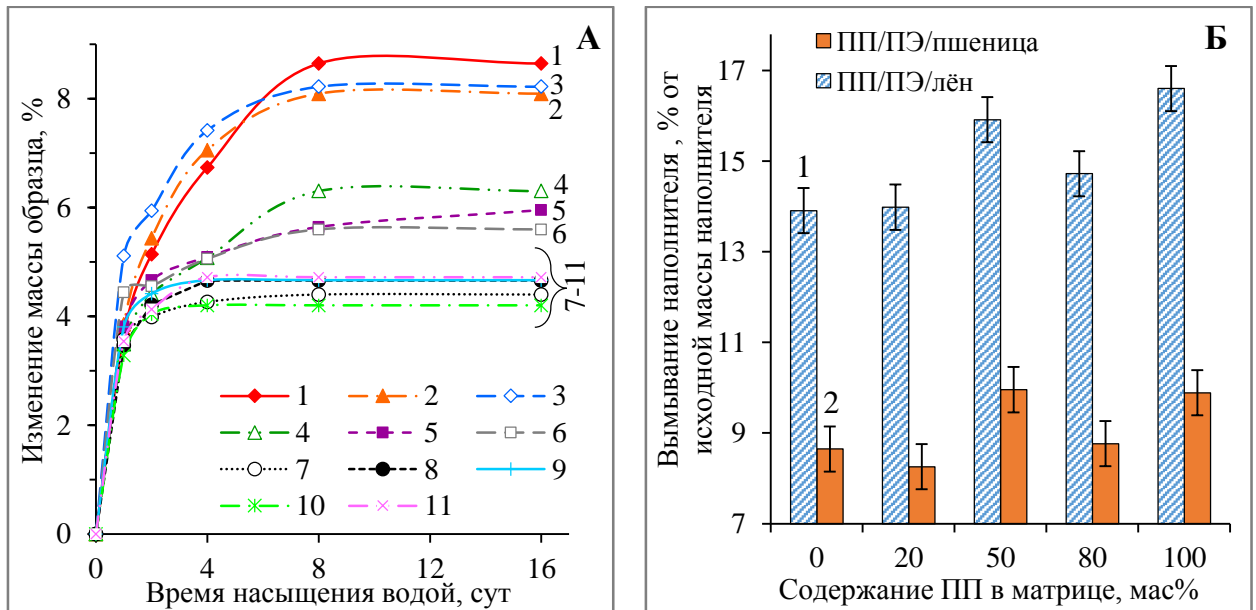
**Рисунок 30. А** – Зависимость степени равновесного водопоглощения (% от массы образца) от состава полимерной матрицы для композиций иПП/ПЭНП/лён (с учетом вымывания) (1), иПП/ПЭНП/пшеница (с учетом вымывания) (2), иПП/ПЭНП/целлюлоза (3), иПП/ПЭНП/лён (4), иПП/ПЭНП/пшеница (5), иПП/ПЭНП (6); **Б** – Зависимость степени равновесного водопоглощения (с учетом вымывания) от плотности аморфных областей композиций иПП/ПЭНП/лен (1), иПП/ПЭНП/пшеница (2), иПП/ПЭНП/целлюлоза (3)

Существует корреляция между интенсивностью поглощения наполненными материалами воды и плотностью их аморфных областей (**рисунке 30. Б**). Увеличение плотности аморфных областей в полимере, которое, по всей видимости, является результатом более плотной упаковки частиц наполнителя в матрице, приводит к уменьшению степени равновесного водопоглощения.

Скорость поглощения воды также различна для композиций с разным составом полимерной матрицы (**рисунке 31. А**). Так для композиции с содержанием иПП 0...30 мас% насыщение

образцов водой происходит на 7...8 сутки экспонирования в то время как композиции с большим содержанием иПП скорость насыщения выше.

Также следует отметить некоторую степень вымывания растворимой или легкогидролизуемой фракции льна и пшеницы из композитов –  $(15 \pm 1.5)\%$  и  $(9 \pm 1)\%$  от массы наполнителя, соответственно. Данный факт необходимо учесть при анализе снижения массы материала при его экспонировании в почвенном грунте.



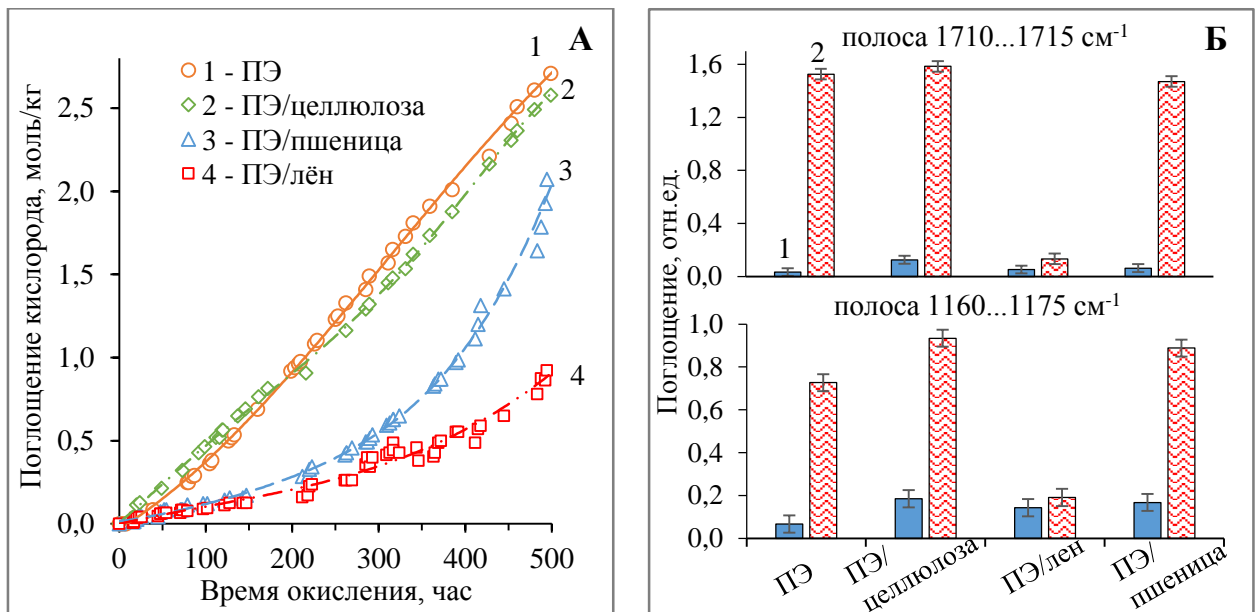
**Рисунок 31.** Кинетические кривые изменения массы образца при экспонировании в воде для композиций: **А** – иПП/ПЭ/целлюлоза с содержанием иПП в матрице 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50 (6), 60 (7), 70 (8), 80 (9), 90 (10), 100 (11) мас%; **Б** – Зависимость интенсивности вымывания растворимых в воде компонентов (% от массы наполнителя) из композиций иПП/ПЭ/лён (1) и иПП/ПЭ/пшеница (2)

Под действием ферментов микроорганизмов и почвенной влаги на композиционные материалы может происходить гидролиз их компонентов. Высокие показатели водопоглощения материалов с большим содержанием ПЭПП облегчают проникновение продуктов жизнедеятельности микроорганизмов (кислот и ферментов) в материалы, что приводит к гидролизу компонентов наполнителей. При этом продукты гидролиза, имеющие низкую молекулярную массу и более высокий коэффициент диффузии, могут уходить из образцов, что, в свою очередь, приведет к снижению веса материалов при экспонировании в почве.

Ещё одним фактором, способным ускорить процесс деградации материала после его выхода из эксплуатации, является его подверженность окислительной деструкции. При этом окисление может также способствовать увеличению гидрофильности поверхности полимерного композита, что положительным образом скажется на адсорбции микроорганизмов к поверхности композита. Способность наполнителя ускорять или замедлять процесс окисления полимера изучали с

помощью метода твердофазного термического окисления ПЭНП и композитов на его основе (ПЭНП/наполнитель=70/30) при температуре 85°C.

Согласно кинетическим кривым окисления (**рисунок 32. А**) видно, что добавка целлюлозы в ПЭНП практически не влияет на скорость окисления ПЭНП. В то время как добавки льна и пшеницы замедляют процесс окисления ПЭНП. Ингибирование процесса окисления добавками лён и пшеница возможно в результате наличия в них антиоксидантов, в том числе фенольных соединений. Важно также отметить, что окисления чистых наполнителей при экспонировании при 85°C в течение 500 часов не наблюдается, что позволяет связывать поглощение кислорода с окислительной деструкцией полимера.

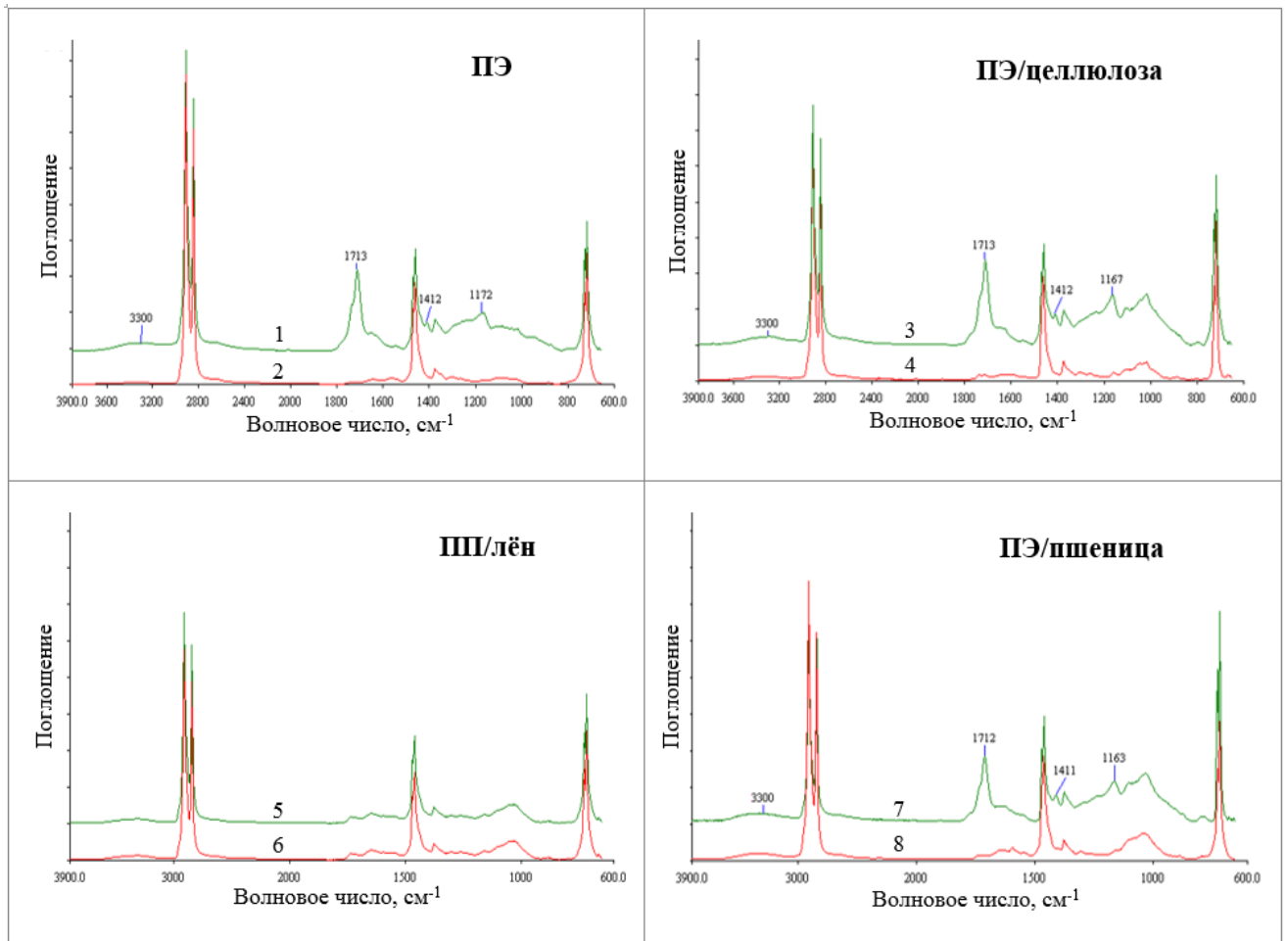


**Рисунок 32. А** – Кинетические кривые поглощения кислорода при 85°C образцами ПЭНП (1), 70ПЭНП/30целлюлоза (2), 70ПЭНП/30пшеница (3), 70ПЭНП/30лён (4) (в пересчете на ПЭНП); **Б** – Интенсивности поглощения ИК-излучения (МНВПО) до (1) и после (2) окисления при 85°C в течение 500 часов композиций ПЭНП, 70ПЭНП/30целлюлоза, 70ПЭНП/30лён, 70ПЭНП/30пшеница

С целью анализа изменений химического состава материалов при их окислении сравнивали ИК-спектры исходных образцов и образцов, подвергнутых окислению при 85°C в течение 500 часов (**рисунок 33**). Для большей наглядности на **рисунке 32. Б** приведено сравнение интенсивностей поглощения в областях 1710...1715 см<sup>-1</sup> и 1160...1175 см<sup>-1</sup> до и после окисления.

Продуктами окислительной деструкции полимерных материалов являются карбонильные соединения. Поэтому наиболее характерной для окисления полосой поглощения ИК-спектров является полоса в области 1710...1715 см<sup>-1</sup>, соответствующая валентным колебаниям карбонильной группы С=О в предельных алифатических эфирах и карбоновых кислотах. Поглощение на частоте 1160 см<sup>-1</sup> относится к колебаниям С-О групп в ангидридах карбоновых кислот, также образующихся при окислении полимеров. Для образцов чистого ПЭНП

наблюдается значительное возрастание оптической плотности поглощения в областях  $1710...1715\text{ см}^{-1}$  и  $1160...1175\text{ см}^{-1}$  после термоокисления в течение 500 часов – в 51 и 12 раз, соответственно. Разница величины оптической плотности этих полос до и после окисления композиций ПЭНП/целлюлоза и ПЭНП/пшеница также существенна. Для образца композиции ПЭНП/лён, подвергнутого нагреванию при  $85^\circ\text{C}$ , не наблюдается роста поглощения в областях  $1710...1715\text{ см}^{-1}$  и  $1160...1175\text{ см}^{-1}$ , что говорит об их устойчивости к окислению кислородом. Таким образом, данные по количеству поглощенного кислорода соответствуют результатам ИК-спектроскопии.



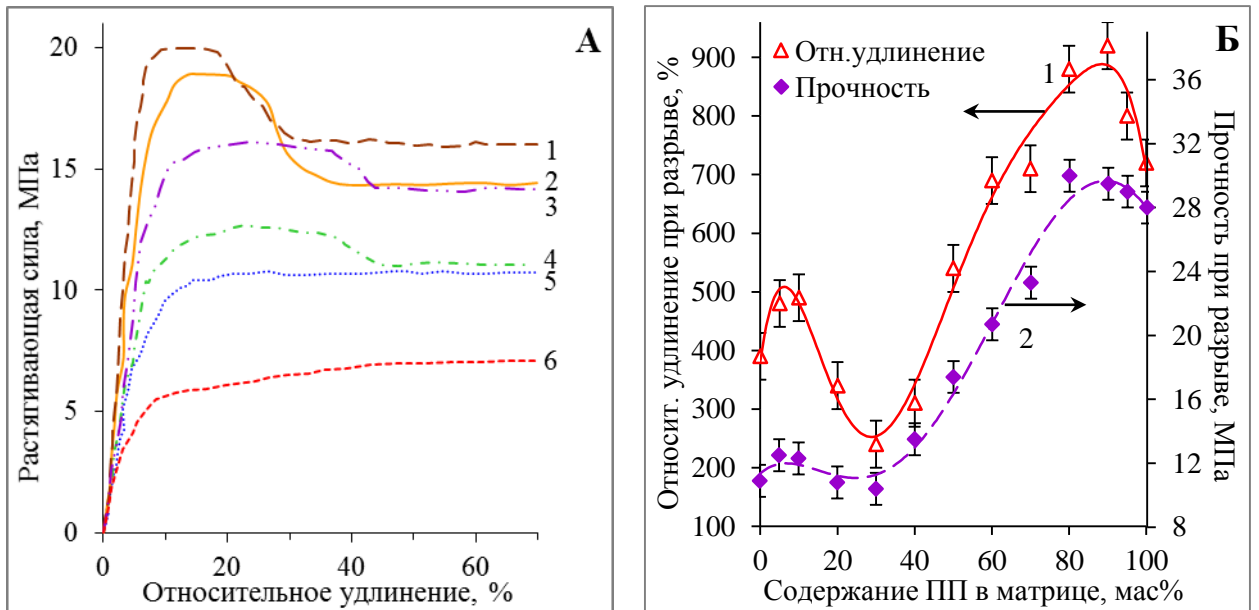
**Рисунок 33.** ИК-спектры образцов ПЭ (А) и композиций ПЭ/целлюлоза=70/30 (Б), ПЭ/лён=70/30 (В), ПЭ/пшеница=70/30 (Г) исходных (кривые 2, 4, 6, 8) и после окисления при  $85^\circ\text{C}$  в течение 500 часов (кривые 1, 3, 5, 7)

### 3.2.5. Определение деформационно-прочностных характеристик композиций

Изучение механических свойств материалов позволяет не только спрогнозировать их поведение при эксплуатации и определить возможные области применения, но и получить информацию о структуре исследуемых материалов. В работе изучали деформационно-прочностные свойства пленок различного состава при растяжении. Согласно полученным диаграммам растяжения, исследуемые иПП, ПЭНП, а также их смеси обладают большой эластичностью.

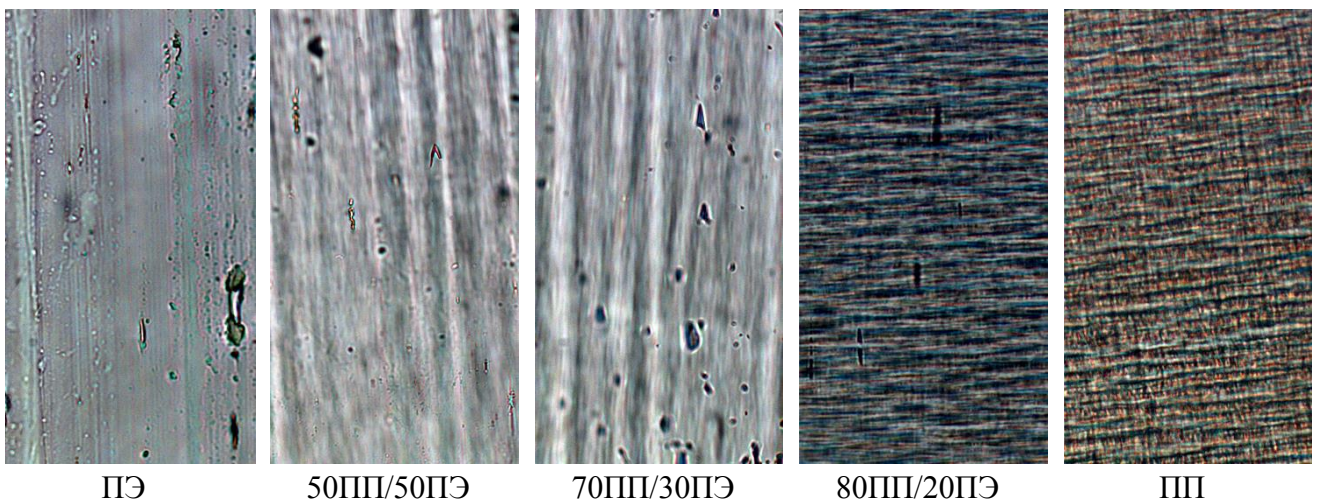
Важно отметить, что характер деформации материалов при растяжении зависит от соотношения иПП/ПЭНП в смесях (**Рисунок 34. А**). Так для чистого иПП, а также смесей с содержанием иПП от 95 до 50 мас% деформация образцов происходит с образованием местного сужения – «шейки». В момент образования «шейки» на диаграммах растяжения наблюдается так называемый «зуб» текучести – временное превышение напряжений над площадкой текучести (**Рисунок 34. А, кривые 1-4**). «Шейка» в процессе растяжения этих образцов растет, захватывая все новые участки по длине образца до тех пор, пока весь образец не перейдет в «шейку». Явление «зуба» текучести связано с дислокационным механизмом деформации [221]. Причем величина «зуба» текучести, а также длина площадки текучести уменьшаются по мере увеличения содержания ПЭНП в смеси. Образцы ПЭНП и смесей иПП/ПЭНП с содержанием до 40 мас% ПП, в свою очередь, не имеют явно выраженного предела текучести, что может быть связано как с меньшей степенью кристалличности ПЭНП, так и с меньшей способностью к ориентации этих составов образцов данных составов (**Рисунок 34. А, кривые 5, 6**).

После достижения предела текучести на диаграммах растяжения всех образцов наблюдается площадка текучести, что говорит о реорганизации кристаллических структур полимеров, в которых сегменты были ориентированы произвольно по отношению к действующему напряжению. При растяжении в полимерах, как правило, происходит ориентация сегментов макромолекул и образовании фибриллярных структур, в которых сегменты ориентированы в направлении действия силы, при этом деформации растут при возрастающем значении растягивающей силы [222]. Однако для образцов с большим содержанием иПП значение напряжения после площадки текучести увеличивается более значительно, чем для образцов с большим содержанием ПЭНП. По этой причине значения относительного удлинения и предела прочности при разрыве для образцов с ПП-матрицей выше, чем для образцов с ПЭ-матрицей (**Рисунок 34. Б**).



**Рисунок 34.** А – Начальные участки диаграмм растяжения двойных композиций иПП/ПЭНП в соотношениях 100/0 (1), 80/20 (2), 70/30 (3), 50/50 (4), 40/60 (5) 0/100 (6); Б – Зависимости относительного удлинения (кривая 1) и предела прочности (кривая 2) при разрыве от содержания иПП в полимерной матрице ненаполненных композиций

При микроскопировании образцов после механических испытаний на растяжение видна фибриллярная структура с фибриллами, ориентированными в направлении действия силы (**Рисунок 35**). Кроме того, для образцов с содержанием иПП от 80 до 100 мас% наблюдаются многочисленные поперечные трещины различного размера, т.е. наблюдается крейзообразование [223].



**Рисунок 35.** Микрофотографии образцов ПЭНП, иПП и композиций иПП/ПЭНП после механических испытаний на растяжение (проходящий свет, увеличение 500х)

Способность материалов перестраивать свою структуру в процессе вытяжки и характер деформации материалов при растяжении во многом определяет значения предела прочности и

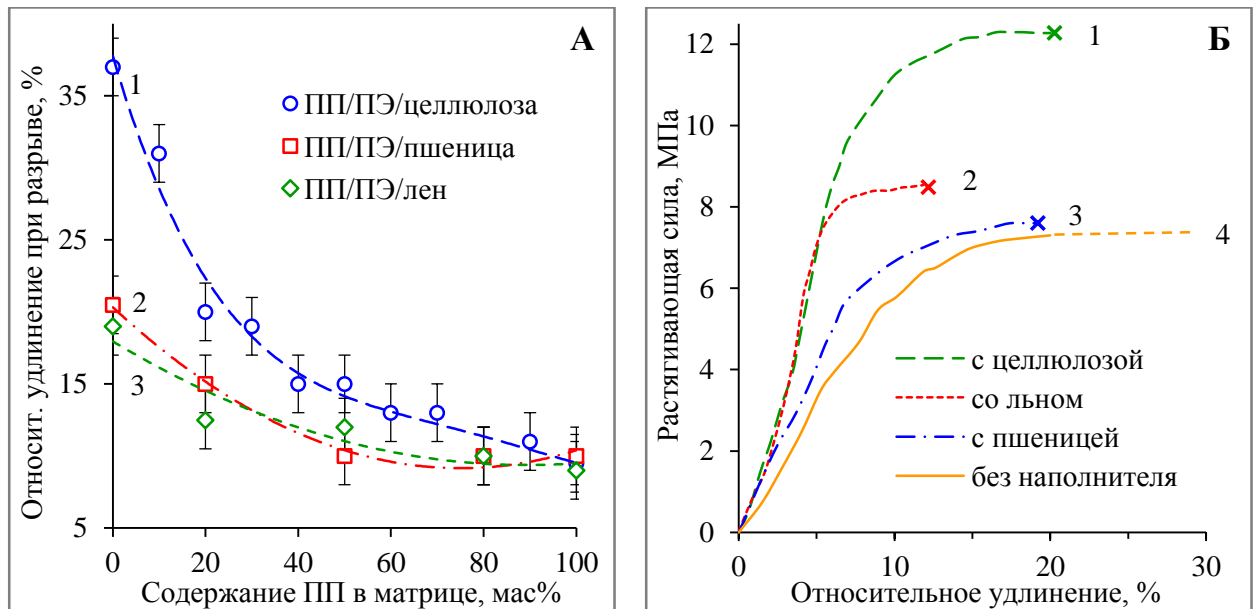
относительного удлинение при разрыве (**Рисунок 34. Б**). При добавлении небольших количеств ПЭНП (до 20 мас%) к иПП матрице наблюдается увеличение относительного удлинения при разрыве (**Рисунок 34. Б, кривая 1**), однако, при увеличении содержания ПЭНП более 20 мас% в смеси значение относительного удлинения резко снижается от  $850 \pm 50\%$  до  $300 \pm 50\%$  с минимумом для смесей с содержанием 20...40 мас% иПП ( $\epsilon_p = 250 \dots 350 \%$ ). По всей видимости, значительное отрицательное отклонение от аддитивного значения относительного удлинения для образцов смесей с 20...40 мас% иПП связано с некоторыми аномалиями структуры этих составов (кристаллизация иПП при переохлаждении расплава) и их повышенной дефектностью (увеличение доли низкоплавких кристаллитов иПП). Также необходимо отметить положительные отклонения от аддитивных значений для составов смесей с малым содержанием обоих компонентов.

Величины остаточных деформаций при растяжении образцов коррелируют со значениями предела прочности при разрыве (**Рисунок 34. Б, кривая 2**). По величине разрывного напряжения можно выделить три диапазона смесей: 1 – 0...10 мас% иПП; 2 – 20...40 мас% иПП; 3 – 50...70 мас% иПП; 3 – 80...100 мас% иПП. Смесей с содержанием иПП 20...40 мас% не имеют выраженного предела текучести на диаграммах растяжения (**Рисунок 34. А**) и характеризуются меньшей способностью к вытяжке ( $\epsilon_p = 300 \pm 50\%$ ) и малой разрывной прочностью ( $\sigma_p = 11.5 \pm 1$  МПа) по сравнению с другими образцами. Значения предела прочности для составов смесей с 50...70 мас% иПП близки аддитивным значениям, что говорит о малом влиянии иПП и ПЭНП друг на друга. Диапазоны составов с содержанием иПП 5...10 мас% и 80...95 мас% характеризуются более высокими значениями предела прочности и относительно удлинения при разрыве, чем гомополимеры ПЭНП и иПП, соответственно. Превышение прочностных свойств смесей с малым содержанием второго компонента над чистыми полимерами скорее всего обусловлено высокой совместимостью иПП и ПЭНП в этих диапазонах

Влияние наполнителей на механические свойства полимеров неоднозначно. С одной стороны, введение в полимерную матрицу наполнителей в большинстве случаев приводит к возрастанию значений модуля упругости. С другой стороны, введение твердых частиц наполнителей в полимерную матрицу создает на границе раздела полимер – наполнитель дополнительные перенапряжения (дефектные зоны), при этом относительное удлинение при растяжении образцов значительно снижается (**Рисунок 36. А**). Причем образцы композиций с полимерной матрицей, содержащей большее количество ПЭНП характеризуются более высокими значениями относительного удлинения при разрыве.

Значение относительного удлинения при разрыве образцов композиций зависит в первую очередь от способности материала перестраивать свою структуру в процессе вытяжки. Хорошо известно, что при вытяжке изучаемых полиолефинов в процессе пластического течения

формируется фибриллярная структура, придающая образцам большую прочность в направлении ориентации. В противоположность этому, композиции с твердыми наполнителями разрушаются хрупко, у них сведено к минимуму пластическое течение (**рисунке 36. Б**). В этом заключается причина значительно больших значений величины относительного удлинения при разрыве для полимеров и их смесей по сравнению с композициями полимеры/наполнитель.



**Рисунок 36. А** – Зависимость относительного удлинения при разрыве от содержания иПП в полимерной матрице композиций: **1** – иПП/ПЭ/целлюлоза, **2** – иПП/ПЭ/пшеница, **3** – иПП/ПЭ/лен; **Б** – Диаграммы растяжения тройных композиций с полимерной матрицей иПП/ПЭ=20/80 с наполнением целлюлозой (**1**), льном (**2**), пшеницей (**3**) и без наполнителя (**4**)

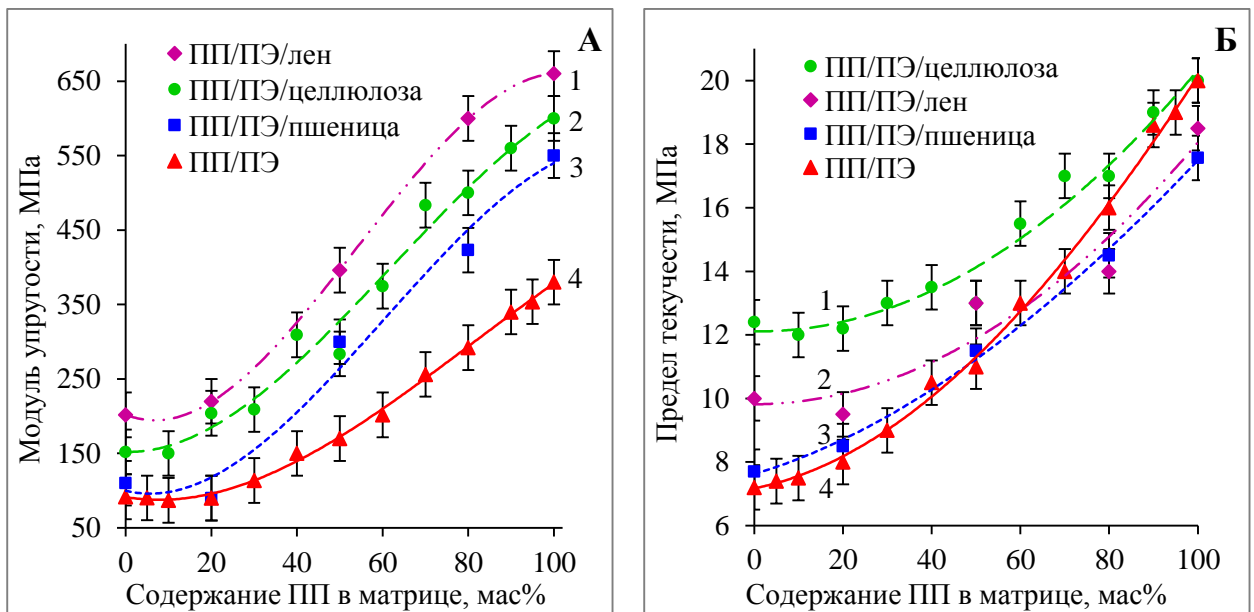
В связи с различным характером деформации материалов при растяжении сравнение значений относительного удлинения и предела прочности при разрыве для ненаполненных и наполненных композиций нецелесообразно. Значения относительного удлинения при пределе текучести для наполненных и ненаполненных композиций сопоставимы, что говорит об отсутствии влияния наполнителей на процесс упругой деформации материалов. Поэтому в качестве основных показателей сравнения выбраны величины в области упругих деформаций двойных и тройных композиций – модуль упругости и предел текучести.

Характер зависимости модуля упругости от состава полимерной матрицы композиций при введении различных наполнителей схож, однако наблюдаются смещения кривых зависимостей относительно величины модуля упругости (**Рисунок 37. А**). Так жесткость ненаполненных иПП, ПЭ и композиций иПП/ПЭ (**кривая 4**) ниже, чем наполненных (**кривые 1-3**). Причем наполнители, имеющие продолговатую форму частиц (целлюлоза и лен) (**кривые 1, 2**) способствуют более значительному повышению модуля упругости по сравнению с



композициями, наполненные пшеницей с округлой формой частиц (**кривая 3**), а также с ненаполненными материалами (**кривая 4**) для всего диапазона соотношений иПП/ПЭНП. Полученные результаты говорят об армировании полимеров частицами наполнителей.

При сравнении предела текучести при растяжении для наполненных и ненаполненных композиций с большим содержанием ПП наблюдается снижение значений при введении наполнителей (**Рисунок 37. Б**). В противоположность этому, наполненные композиции с большим содержанием ПЭНП имеют более высокие значения предела текучести по сравнению с ненаполненными. Так как иПП и ПЭНП являются кристаллизующимися полимерами, наполнитель сосредотачивается преимущественно в аморфной части. При переходе от ПЭНП к иПП общая степень кристалличности полимерной матрицы увеличивается, поэтому оптимальная концентрация наполнителя в композициях с большим количеством иПП является превышенной.



**Рисунок 37.** Зависимость модуля упругости (А) и предела текучести (Б) при растяжении от содержания иПП в полимерной матрице композиций: **1** – иПП/ПЭНП/лён, **2** – иПП/ПЭНП/целлюлоза, **3** – иПП/ПЭНП/пшеница, **4** – иПП/ПЭНП

Наблюдаемое отличие в зависимостях модуля упругости и предела текучести от соотношения иПП/ПЭНП связано с различным диапазоном деформации, при котором измерялись сравниваемые параметры. Модуль упругости рассчитан в диапазоне  $\varepsilon_p < 1...3\%$ . Предел текучести для иПП и смесей с его высоким содержанием в диапазоне  $\varepsilon_p = 3...5\%$ , а для ПЭНП и смесей с его высоким содержанием при  $\varepsilon_p = 6...10\%$ . Следовательно, в последнем случае некоторый вклад в величину предела текучести вносит пластическая составляющая, тогда как смеси с преимущественным содержанием иПП разрушаются хрупко.

### 3.3. СПОСОБНОСТЬ К БИОРАЗЛОЖЕНИЮ КОМПОЗИЦИЙ ИЗОТАКТИЧЕСКИЙ ПОЛИПРОПИЛЕН / ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ / ПРИРОДНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ

Процесс биоразложения композиционных полимерных материалов в окружающей среде зависит от многих факторов и изучен лишь фрагментарно. В настоящей работе стояла задача выявления роли структуры полимерной матрицы и материала в целом в способности к биоразложению.

Биологическое разрушение полученных материалов исследовалось с привлечением следующих методик:

1. Микробиологические испытания с использованием чистых культур плесневых грибов;
2. Почвенный тест на восстановленном грунте в стационарных условиях (лабораторные испытания);
3. Почвенный тест на восстановленном грунте в природных условиях (натурные испытания).

Показатель биоразлагаемости материалов контролировался по интенсивности прироста биомассы микроорганизмов, изменению массы, внешнего вида и химического состава образцов.

#### 3.3.1. Микробиологические испытания композиций

Для модельного эксперимента с чистыми культурами плесневых грибов использовали наиболее универсальные грибы-деструкторы углеродсодержащих соединений. В частности, все используемые культуры *Aspergillus niger*, *Penicillium chrysogenum*, *Trichoderma viride* и *Raecilomyces variotii*, имеют специфичную целлюлазную активность всего комплекса ферментов, что необходимо для разложения целлюлозосодержащих компонентов наполнителей [224]. Также культуры *A. niger* и *P. chrysogenum* относятся к наиболее активным группам микроорганизмов, разрушающих лигнин [207]. Разложение гемицеллюлоз, крахмала и олигопептидов – процесс неспецифичный и осуществляется многими микроорганизмами. Кроме того, все используемые культуры, согласно ряду исследований, способны вызывать деградацию синтетических пластмасс [109, 225].

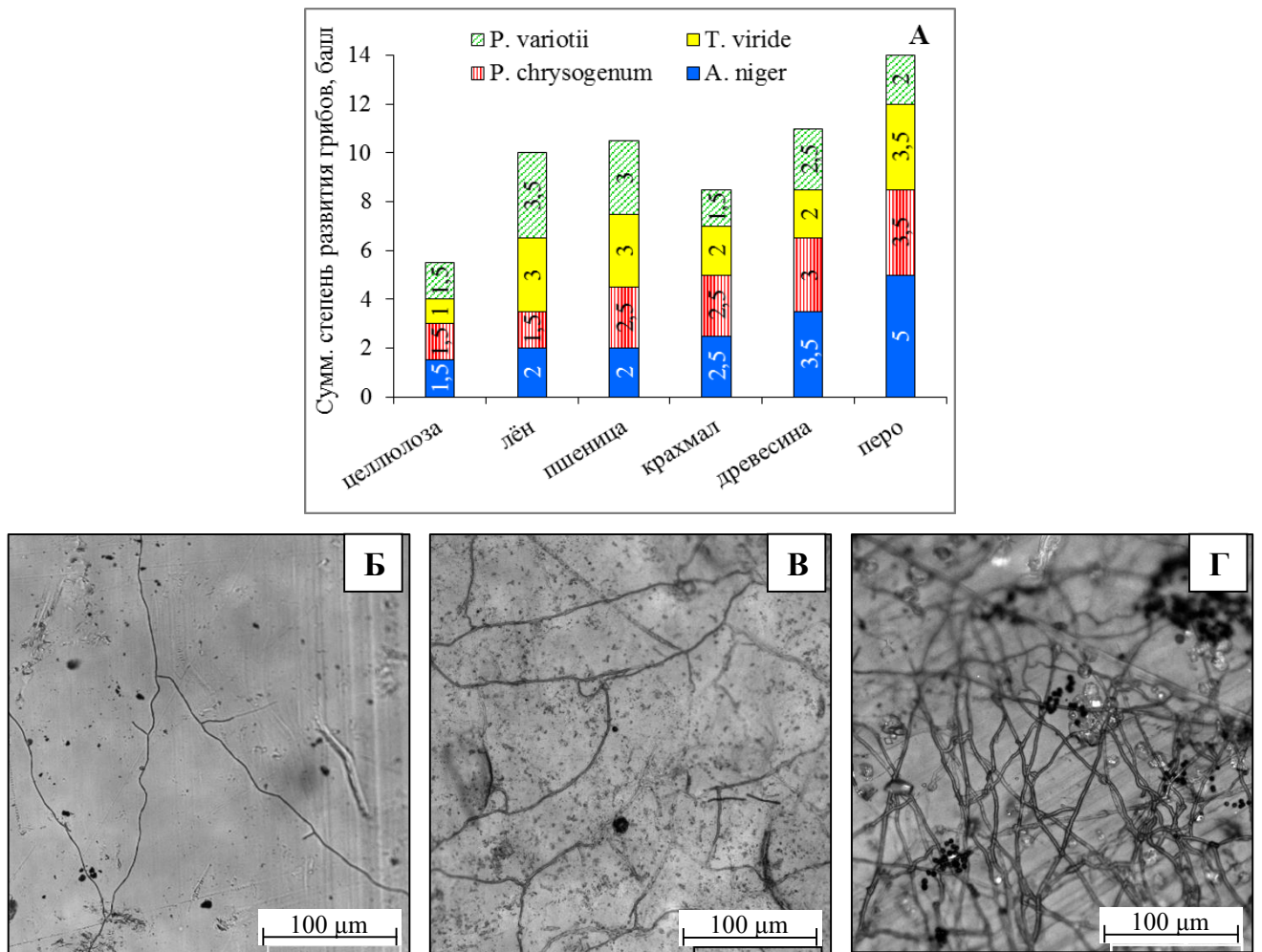
С помощью модельных микологических экспериментов была проведена оценка возможности развития тест-культур *A. niger*, *P. chrysogenum*, *T. viride* и *P. variotii* на пленочных образцах композитов иПП, ПЭНП, иПП/наполнитель, ПЭНП/наполнитель и иПП/ПЭНП/наполнитель. Спустя 84 суток экспонирования в условиях повышенной влажности

образцов композитов, инокулированных спорами грибов, контролировали интенсивность развития микроскопических грибов, а также изменения, произошедшие в материалах.

Экспериментально показано, что пленочные образцы иПП и ПЭНП без наполнителей не являются питательными средами для плесневых грибов (интенсивность обрастания 0...1 балл) (**рисунок 38. Б**). Наполнение иПП и ПЭНП природными компонентами способствует увеличению биоутилизируемости полимерных материалов. Для сравнительной оценки способности наполнителей придавать полиолефинам свойства биоразложения исследованы композиционные материалы на основе ПЭНП с различными наполнителями (**рисунок 38. А**).

Показано, что для всех композитов наблюдается рост мицелия плесневых грибов с развитием спороношения. Следовательно, материалы содержат достаточное количество питательных веществ, которые обеспечивают развитие грибов (**рисунок 38. А**). Однако, отмечается разница в интенсивности развития микромицетов на поверхности материалов в зависимости от вида наполнителя, что согласуется с результатами оценки биообрастания исходных наполнителей. Так, композиционные материалы с наполнением целлюлозой содержат питательные вещества, которые обеспечивают малое развитие плесневых грибов с обрастанием менее 20% поверхности материала (1...1.5 балла в зависимости от культуры по шкале, представленной в разделе 2.3) (**рисунок 38. В**). Наполнение ПЭНП крахмалом также способствует незначительному увеличению биоповреждаемости материалов по сравнению с чистым ПЭНП (1.5...2.5 балла в зависимости от культуры). В то время, как наличие в ПЭНП матрице добавок льна, пшеницы и древесной муки способствует более интенсивному развитию мицелия плесневых грибов (2.5...3.5 баллов в зависимости от культуры) (**рисунок 38. Г**). Особо стоит отметить наполнитель на основе гидролизата куриного пера, для которого наблюдается наиболее обильный рост всех культур с развитым спороношением.

Очевидно, что интенсивность развития грибов на композиционных материалах ПЭНП/наполнитель связана с химическим составом наполнителя и его доступностью. Так, наполнитель гидролизат птичьего пера, содержащий белковую компоненту и имеющий высокую способность к вымыванию из полимерной матрицы, является легко доступным источником углерода для микромицетов.



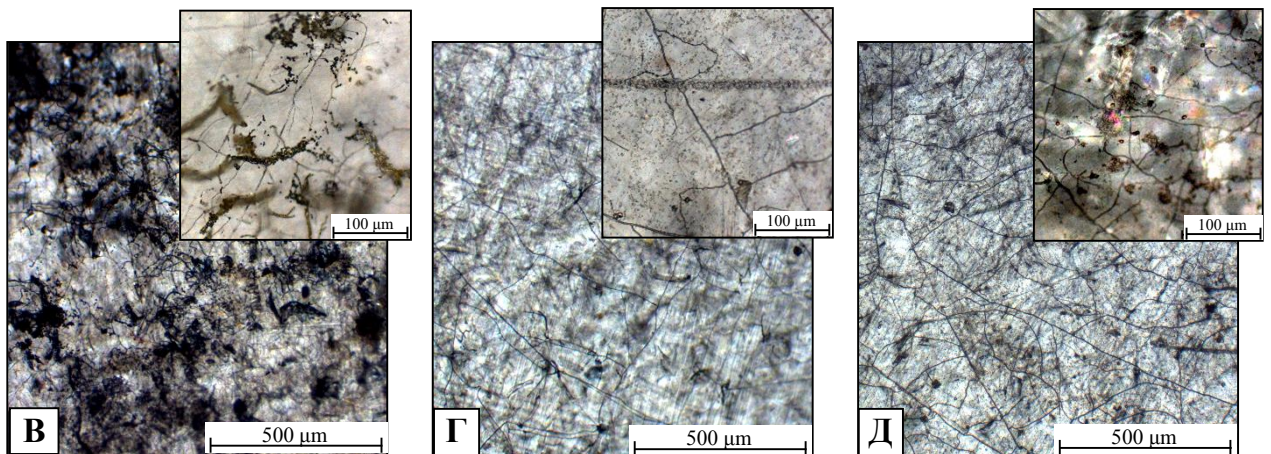
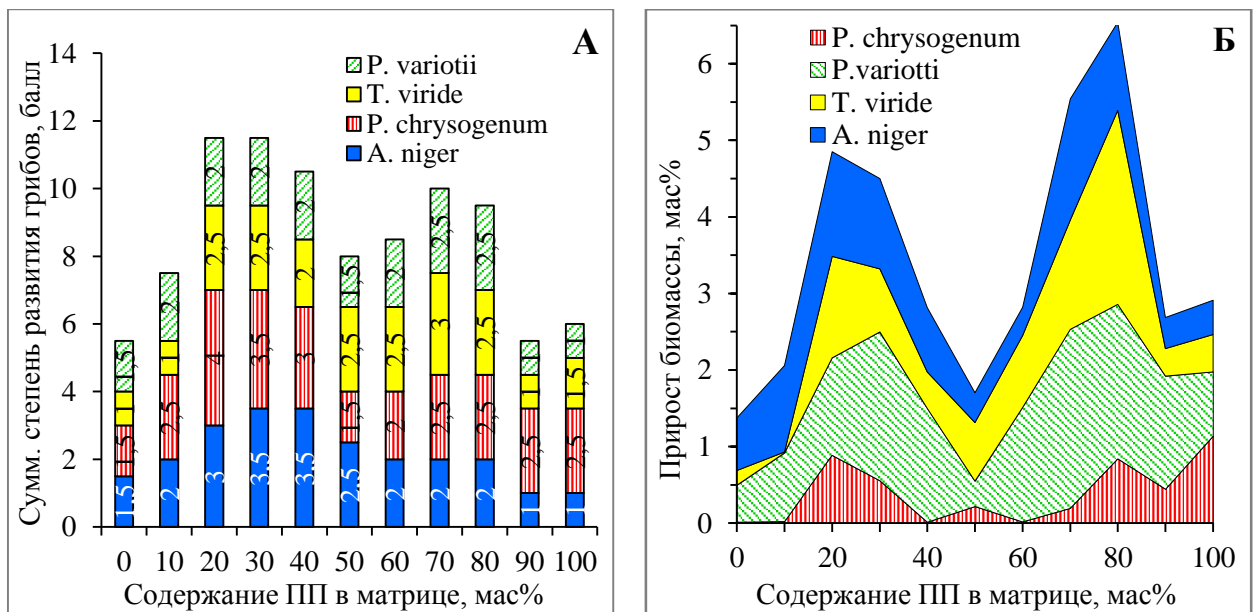
**Рисунок 38. А** – Зависимость суммарной степени развития плесневых грибов от природы наполнителя в образцах материалов ПЭНП/наполнитель=70/30; Микрофотографии образцов ПЭНП (**Б**), ПЭНП/целлюлоза (**В**), ПЭНП/лён (**Г**) спустя 84 суток после инокуляции суспензией спор культуры *Aspergillus niger* (отраженный свет, увеличение 200х)

Структура полимерной матрицы материалов также оказывает значительное влияние на доступность наполнителя для воздействия микромицетов. На **рисунке 39. А** представлена диаграмма зависимости суммарной интенсивности обрастания от состава полимерной матрицы композитов иПП/ПЭНП/целлюлоза. Согласно полученным данным биодоступность для плесневых грибов материалов с полимерной матрицей на основе смесей иПП/ПЭНП выше, чем для материалов с полимерной матрицей на основе индивидуальных полимеров. Причем, данная закономерность справедлива не только для композитов иПП/ПЭНП/целлюлоза, но и для тройных композитов с наполнением льном и пшеницей (**рисунок 40. А и Б**).

Среди наиболее эффективных с точки зрения развития плесневых грибов можно выделить композиты с содержанием иПП в матрице 20...40 и 70...80 мас%, что может быть обусловлено неравновесной структурой матрицы этих композитов с большим количеством напряженных цепей. В качестве иллюстрации приведены микрофотографии образцов композитов иПП/ПЭНП/целлюлоза, зараженных культурой *P. chrysogenum* после инкубации во влажной

камере в течение 84 суток (**рисунок 39. В-Д**). На образцах композитов с содержанием иПП в матрице 20 мас% (**рисунок 39. В**) тест-культура *P. chrysogenum* характеризуется наиболее интенсивным развитием субстратного и воздушного мицелия, а также обильным спороношением.

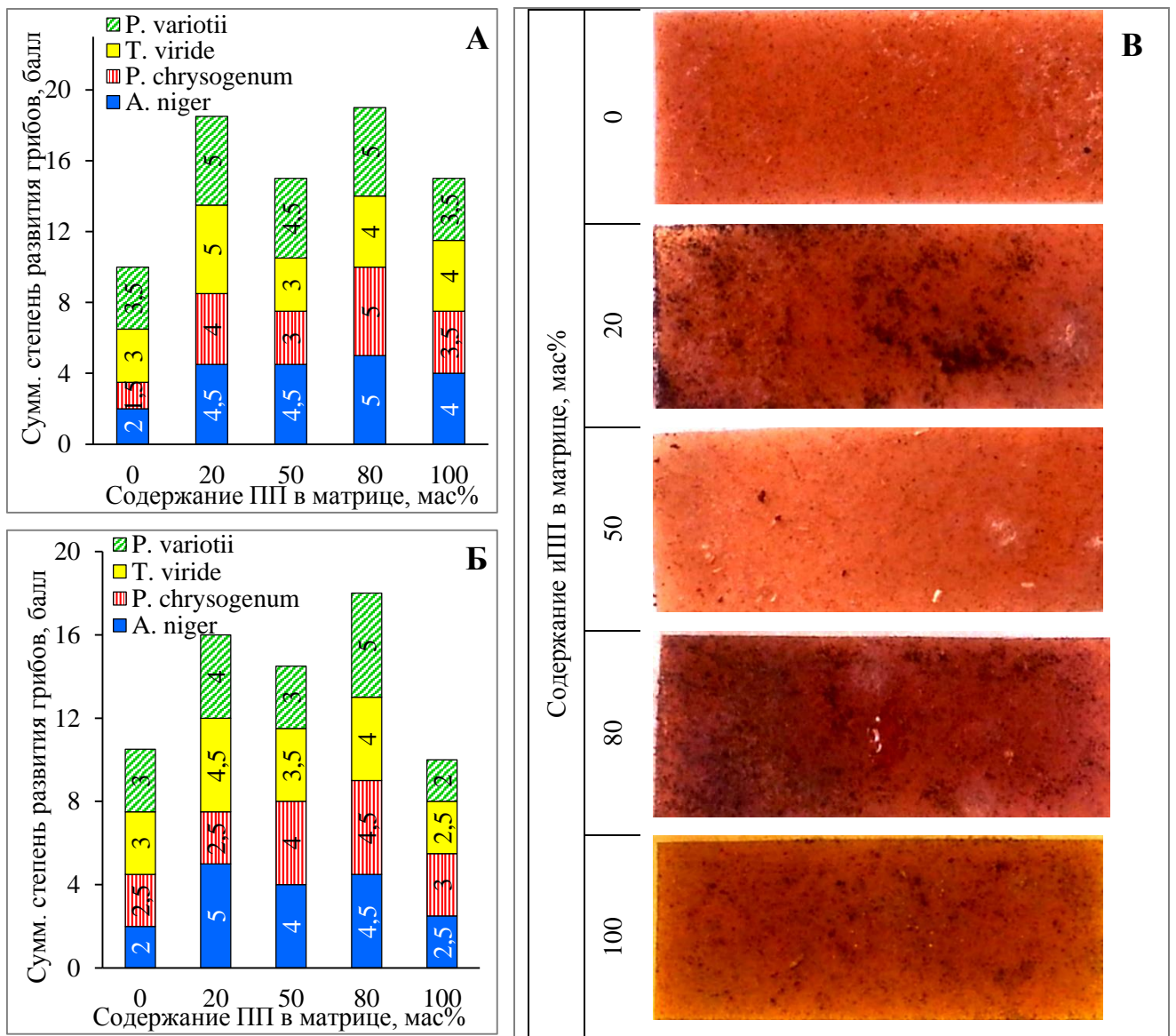
На поверхности пленочных образцов композиций иПП/ПЭНП/целлюлоза с равным содержанием иПП и ПЭНП в матрице даже на 84 сутки от начала заражения фиксируются лишь отдельные очаги мицелия *A. niger*, *P. chrysogenum*, *T. viride* и *P. variotii*. То есть, данный состав композиции (50/50), также как наполненные композиции на основе индивидуальных полимеров, характеризуется самым слабым биообрастанием в более поздние сроки.



**Рисунок 39.** Зависимость суммарной степени развития плесневых грибов (**А**) и прироста биомассы плесневых грибов (% от массы материала после удаления грибов) (**Б**) от содержания иПП в матрице композиционных материалов иПП/ПЭНП/целлюлоза; Микрофотографии образцов композитов иПП/ПЭНП/целлюлоза с содержанием иПП в матрице 20 (**В**), 50 (**Г**), 100 (**Д**) мас% спустя 84 суток после инокуляции суспензией спор культуры *Penicillium chrysogenum* (отраженный свет, увеличение 50х и 200х)

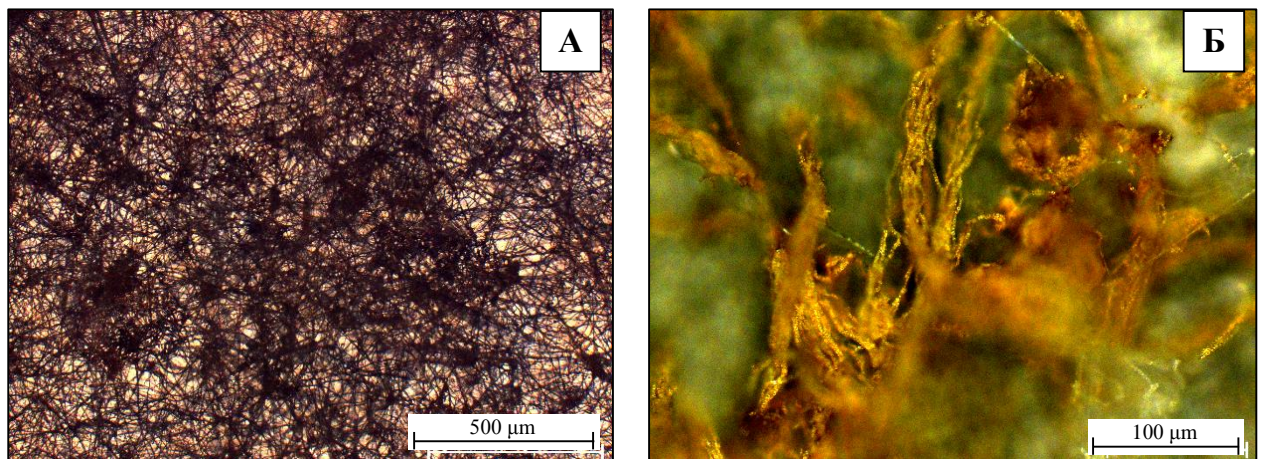
Результаты визуальной оценки развития плесневых грибов (**рисунок 39. А**) согласуются с данными по приросту биомассы на композициях иПП/ПЭНП/целлюлоза с различным соотношением иПП/ПЭНП в матрице (**рисунок 39. Б**). При этом наибольший прирост биомассы плесневых грибов наблюдается на поверхности образцов композиций с содержанием иПП в матрице 70 и 80 мас%, что, по всей видимости, связано с более интенсивным развитием воздушного мицелия по сравнению с другими образцами.

Тройные композиции с наполнением льном и пшеницей имеют большую способность к биообрастанию по сравнению с целлюлозными композитами, что объясняется, с одной стороны, их более богатым химическим составом, с другой - большей степенью вымывания отдельных компонентов этих наполнителей (**рисунок 40. А и Б**).



**Рисунок 40.** Зависимость суммарной степени развития плесневых грибов от содержания иПП в матрице композиционных материалов: **А** – иПП/ПЭНП/лён; **Б** – иПП/ПЭНП/пшеница; **В** – Фотографии образцов иПП/ПЭНП/лен спустя 84 суток после инокуляции суспензией спор культуры *Trichoderma viride*

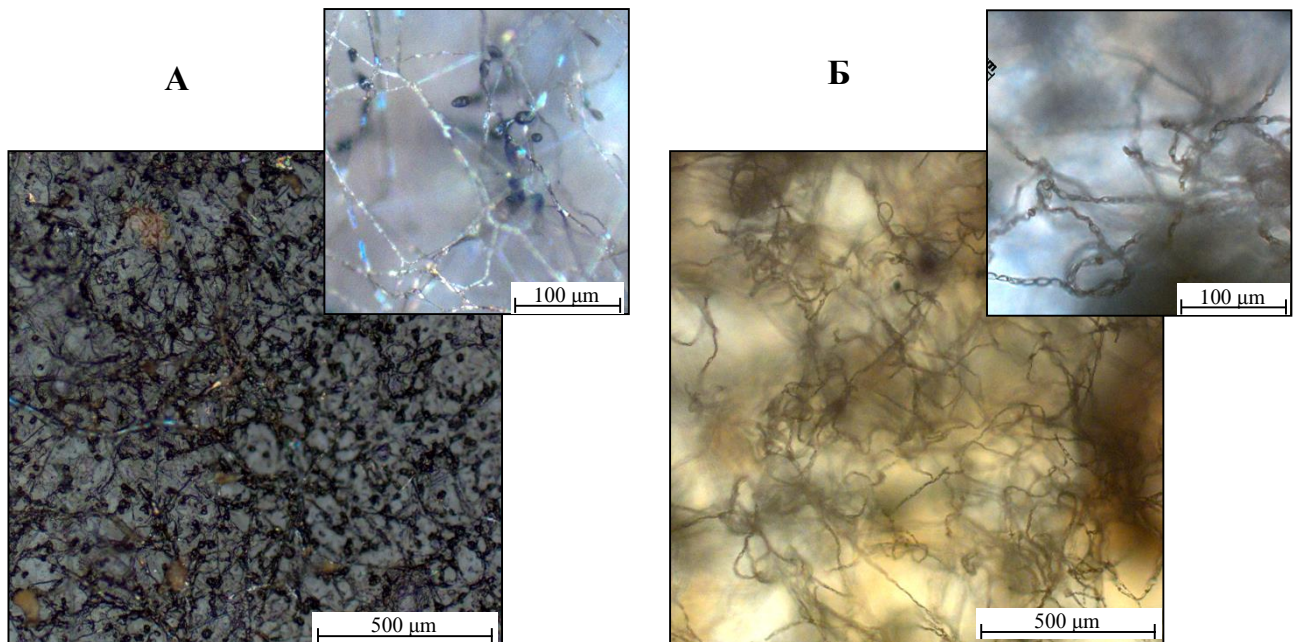
Необходимо отметить, что культуры плесневых грибов уже на 28 сутки после инокуляции имеют развитую сетку мицелия и следы спороношения на всех образцах композитов иПП/ПЭНП/лён и иПП/ПЭНП/пшеница, что говорит о наличии достаточного количества питательных веществ в образцах для начала процесса размножения. На 84 сутки после инокуляции спор плесневых грибов поверхность образцов большинства композиций иПП/ПЭНП/лён и иПП/ПЭНП/пшеница характеризуется очень сильным ростом грибов (мицелий покрывает всю поверхность материала, 5 баллов). По результатам визуальной оценки интенсивности развития плесневых грибов наибольшую способность к биологической деструкции показывает композиция иПП/ПЭНП/лён с соотношением иПП/ПЭНП в матрице 80/20. На **рисунке 41** представлены микрофотографии образца этого состава спустя 84 суток после инокуляции *Penicillium chrysogenum*. При увеличении 50х видна развитая мицелиальная сетка (**А**), при большем увеличении 200х видны и многочисленные конидиеносцы с конидиями в виде кисточек, характерными для рода *Penicillium* (**Б**).



**Рисунок 41.** Микрофотографии образцов композитов иПП/ПЭНП/лён с содержанием иПП в матрице 80 мас% спустя 84 суток после инокуляции суспензией спор культуры *Penicillium chrysogenum*: отраженный свет **А** – увеличение 50х; **Б** – увеличение 200х

Важно отметить, что состав полимерной матрицы во многом определяет не только стадию, но и морфологию развития микромицетов на исследуемых субстратах. Так для композиций с высоким содержанием ПЭНП инициируется разрастание субстратного мицелия большинства используемых тест-культур, на котором формируются конидиеносцы и спорангии (**рисунк 42. А**). В противоположность этому, на образцах композитов с высоким содержанием иПП превалирует развитие воздушного мицелия плесневых грибов практически без признаков спороношения (**рисунк 42. Б**). Воздушный мицелий свободно приподнимается над субстратом и имеет сходство с ватой. В ряде исследований показано, что различные добавки могут стимулировать или подавлять развитие воздушного мицелия [226, 227]. Формирование разных

морфологических структур при варьировании соотношения иПП/ПЭНП в композициях с одним наполнителем, возможно, обусловлено различной доступностью компонентов композиций для плесневых грибов.



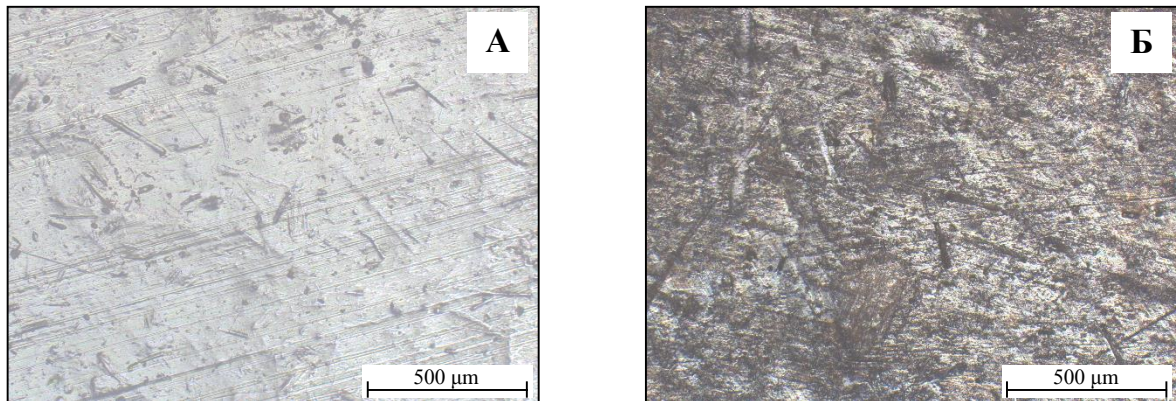
**Рисунок 42.** Микрофотографии образцов композитов иПП/ПЭНП/пшеница с содержанием иПП в матрице 20 мас% (А) (субстратный мицелий со спороношением) и 80 мас% (Б) (воздушный мицелий) спустя 84 суток после инокуляции суспензией спор культуры *Raecilomyces variotii* (проходящий свет, увеличение 50х и 200х)

Таким образом, мицелиальные грибы на композициях с содержанием иПП в матрице 70...80 мас% способны размножаться только вегетативно, что может снижать скорость распространения микромицетов по образцу. В то же время, интенсивное развитие воздушного мицелия обуславливает больший прирост биомассы на образцах этих составов (**рисунок 39. Б**). В свою очередь, экзогенное и эндогенное спороношение микромицетов на композициях с содержанием иПП в матрице 20...40 мас% способствует более эффективному распространению мицелиального гриба. Кроме того, споры являются более устойчивыми к различного рода воздействиям по сравнению с вегетативными частями тела гриба, что обуславливает более стабильное развитие микрофлоры именно на композициях с высоким содержанием ПЭНП.

Разрушение материалов под действием мицелиальных грибов, называемое биокоррозией, обусловлено не только выделением грибами ферментов и химически агрессивных веществ, но и механической деструкцией. Рост биомассы микроорганизмов, внедрившихся в поры и микротрещины, приводит к их расширению и усталостному разрушению материала. На **рисунке 43** видны значительные повреждения поверхности образца композита иПП/ПЭНП/лён с



содержанием иПП в матрице 80 мас% под действием тест-культуры *T. viride*, имеющие вид царапин, трещин и травления.



**Рисунок 43.** Поверхность композита 80иПП/20ПЭНП с наполнением льном до (А) и после (Б) воздействия культуры *Trichoderma viride* (биомасса удалена с помощью раствора этилового спирта 95 об.%) (отраженный свет, увеличение 50х)

### 3.3.2. Почвенный тест в стационарных условиях (лабораторные испытания)

#### 3.3.2.1. Исследование композиций ПЭНП/наполнитель

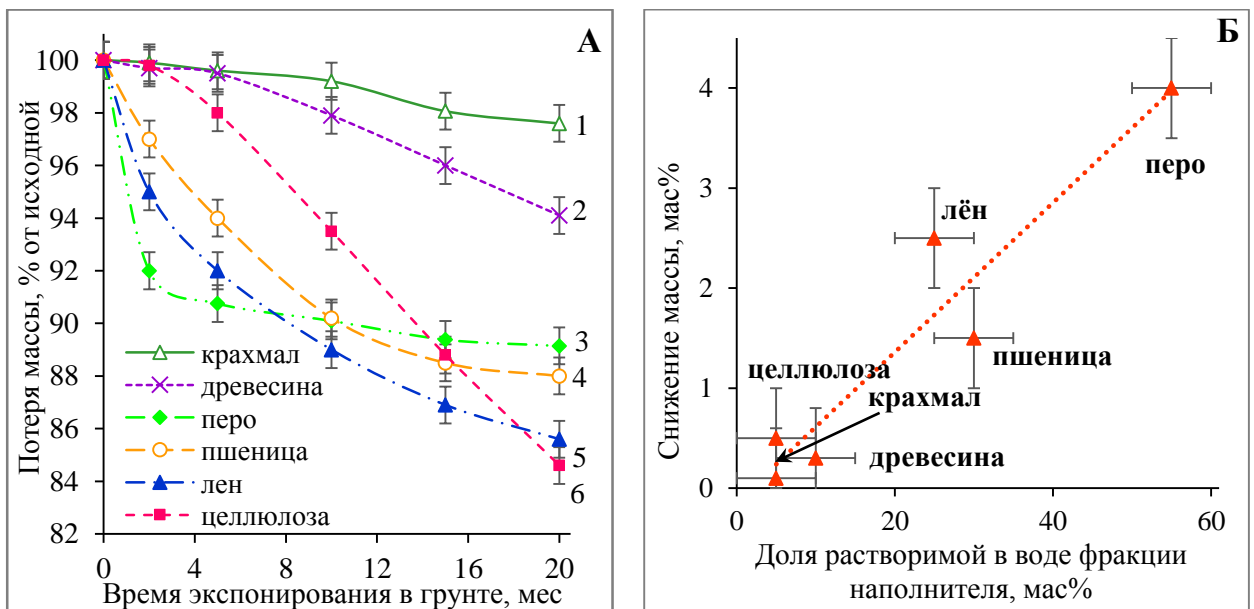
Исследование процессов деградации материалов в почвенном грунте позволило спрогнозировать их поведение при утилизации методом захоронения на свалках. Для воспроизведения результатов испытания использовался восстановленный грунт определенного состава (ГОСТ 9.060). Основной эксперимент проводился в условиях постоянной температуры и влажности (лабораторный грунт), для сопоставления полученных результатов также были проведены натурные испытания в условиях полигона. В качестве основных показателей, характеризующих деструкцию материалов, использовали показатель изменения массы и внешнего вида образца, а также интенсивность развития на поверхности образца микроорганизмов в процессе экспонирования в грунте.

Для установления влияния вида наполнителя на способность к биоразложению проанализирована динамика потери массы образцами композиций состава ПЭНП/наполнитель=70/30 при их экспонировании в лабораторном грунте (**рисунок 44. А**). Показано, что композиции ПЭНП с наполнителями, имеющие значительную долю растворимой фракции (перо, лён, пшеница), характеризуются высокой скоростью потери массы на начальном этапе экспонирования в грунте. Так, для композитов ПЭНП/перо наблюдается резкое

уменьшение массы образцов на 8...9 мас% уже после 2 месяцев экспонирования в грунте, последующие 18 месяцев масса образцов меняется незначительно (**рисунок 44. А, кривая 3**). Композиции ПЭНП/лён и ПЭНП/пшеница на начальном этапе экспонирования в грунте (8...10 месяцев) характеризуются высокой скоростью потери массы – 2 и 1 мас% в месяц, соответственно. Далее скорость потери массы этих композиций снижается до 0.2...0.3 мас% в месяц. Значительное снижение массы образцов на начальном этапе экспонирования в грунте, по-видимому, связано с удалением из образцов композитов легко растворимой и гидролизуемой части наполнителей.

Для композиций ПЭНП с наполнением целлюлозой, крахмалом и древесной мукой, напротив, наблюдается более низкая скорость потери массы на начальном участке экспонирования в грунте (0.5...2 мас% за 5 месяцев), чем при дальнейшем экспонировании. Причем, для композиции ПЭНП/целлюлоза после 5 месяцев экспонирования в грунте скорость потери массы увеличивается значительно – до ~1 мас% в месяц, что, по всей видимости, связано с биологическим разрушением композиции.

Высокая интенсивность снижения массы на начальном этапе экспонирования в грунте для композиций с наполнителями, имеющими частичную растворимость в воде подтверждается зависимостью, приведенной на **рисунке 44. Б**. Действительно, снижение массы на начальном этапе происходит преимущественно за счёт вымывания легко доступных компонентов из композиций.



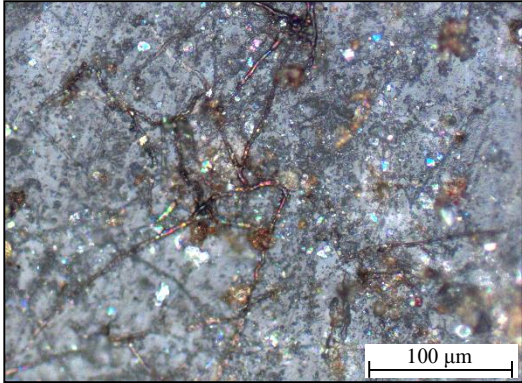
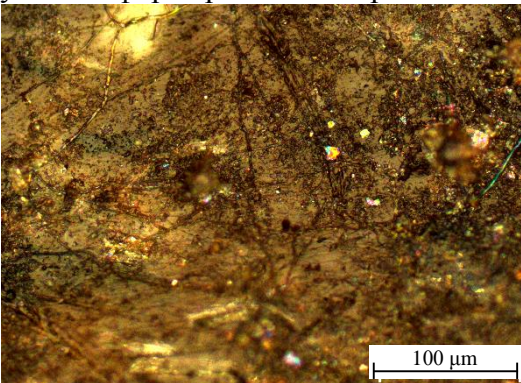
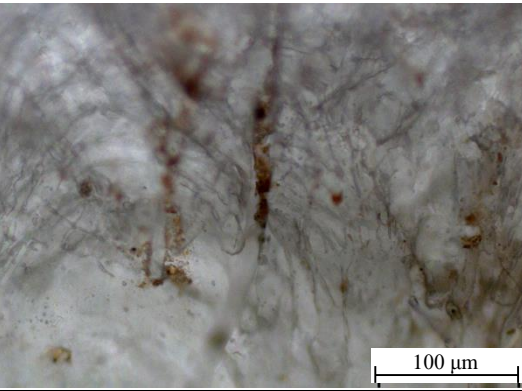
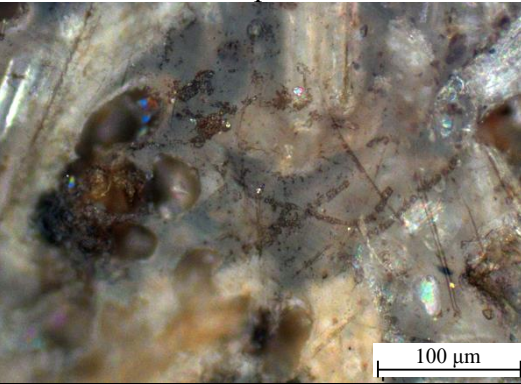
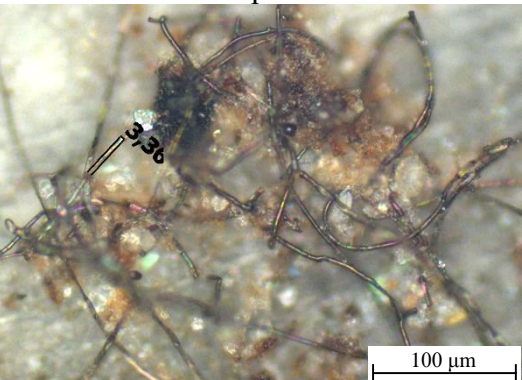
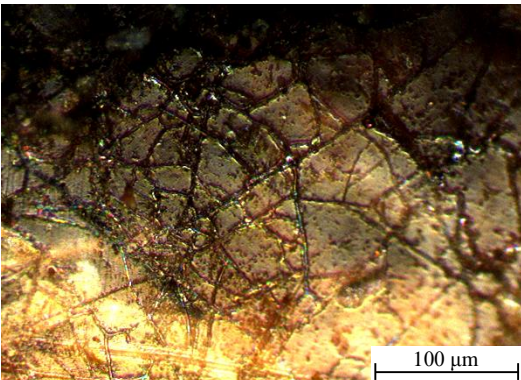
**Рисунок 44. А** – Кривые потери массы образцами композиций на основе ПЭНП с наполнением 30 мас% крахмала (1), древесины (2), пера (3), пшеницы (4), льна (5), целлюлозы (6); **Б** – Зависимость величины снижения массы композиций ПЭНП/наполнитель на начальном этапе (за первые 5 месяцев) в грунте от фракции наполнителя, растворимой в воде

По результатам оценки интенсивности развития почвенных микроорганизмов на исследуемых образцах (**таблица 13**) установлено, что показатель потери образцом массы и интенсивность его биообращения при экспонировании в грунте коррелируют не во всех случаях. Скорость снижения массы материала связана не только его биологическим разрушением под действием микробиоты почвы, но и с химической и механической деструкцией под действием факторов окружающей среды. Причем установлено, что высокая степень вымывания компонентов наполнителя гидролизат кератина пера негативно сказывается на развитии микромицетов на поверхности композитов.

Наиболее интенсивное развитие мицелиальных грибов зафиксировано на образцах композитов ПЭНП/лён и ПЭНП/древесина, что позволяет отдать предпочтение этим материалам. Однако скорость потери массы образцами композита ПЭНП/древесина значительно ниже скорости потери массы образцами ПЭНП/лён (16 мас% за 20 месяцев).

Также достаточно высокую степень биообращения показывают образцы ПЭНП с наполнением крахмалом, активно используемым в качестве биодеструктирующей добавки в полимеры многими исследователями. Среднюю и низкую степень биообращения показывают образцы с наполнением целлюлозой и пшеницей, тем не менее, эти составы композитов характеризуются значительной потерей массы при экспонировании в грунте – 15.5 и 12 мас% за 20 месяцев, соответственно.

**Таблица 13.** Интенсивность развития почвенных микроорганизмов на образцах композиций ПЭНП/наполнитель=70/30 при экспонировании в лабораторном грунте в течение 20 месяцев

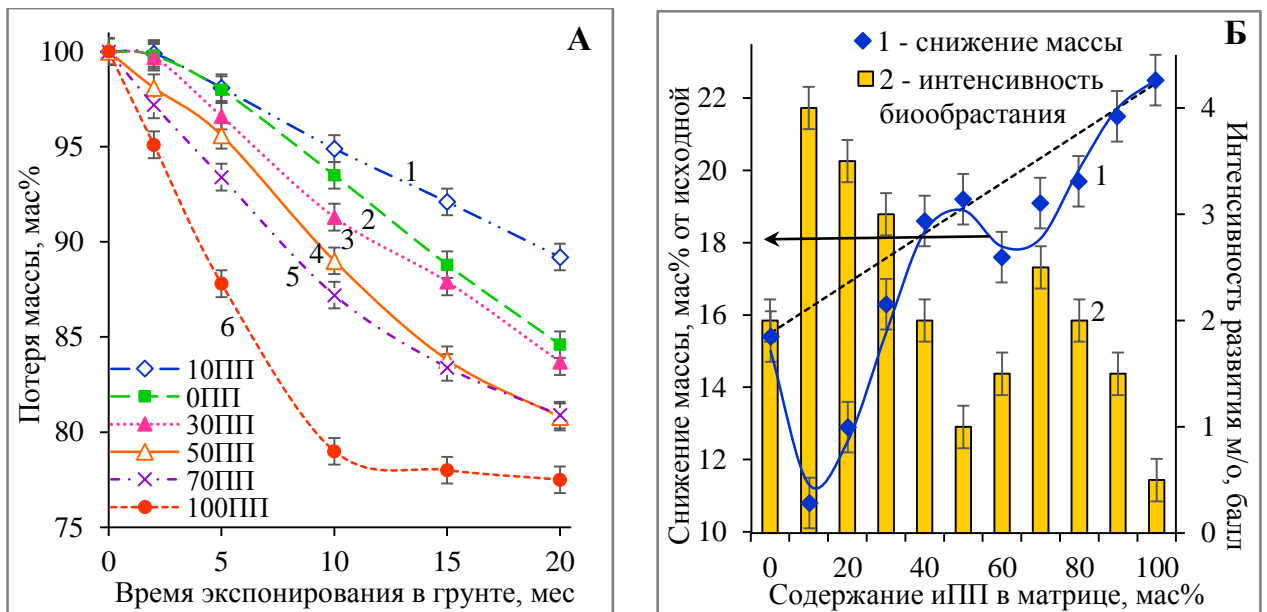
Крахмал	<p><b>3 БАЛЛА:</b> Многочисленные очаги развития мицелия с началом формирования спороношения.</p>  <p>100 μm</p>	Древесина	<p><b>2 (отдельные участки 3) БАЛЛА:</b> Поверхностное развитие мицелия грибов в виде многочисленных пятен; отдельные участки формирования спороношения.</p>  <p>100 μm</p>
Перо	<p><b>0 БАЛЛОВ:</b> Механическое повреждение поверхности образца в виде разводов (возможно результат вымывания наполнителя). Отсутствие следов биообрастания.</p>  <p>100 μm</p>	Пшеница	<p><b>2 БАЛЛА:</b> Механическое повреждение поверхности образца. Развитие мицелия грибов в виде многочисленных пятен; спороношение отсутствует. Видны пораженные волокна целлюлозы в толще материала.</p>  <p>100 μm</p>
Целлюлоза	<p><b>2 БАЛЛА:</b> Механическое повреждение поверхности образца. Развитие мицелия грибов в виде многочисленных пятен; спороношение отсутствует. Видны пораженные волокна целлюлозы в толще материала.</p>  <p>100 μm</p>	Лён	<p><b>3 (отдельные участки 4) БАЛЛА:</b> Обильное разрастание мицелия по поверхности образца с отдельными участками формирования спороношения.</p>  <p>100 μm</p>

### 3.3.2.2. Исследование композиций иПП/ПЭНП/целлюлоза

С целью анализа влияния структуры полимерной матрицы на скорость потери материалами массы, а также интенсивность развития на их поверхности микроорганизмов исследована динамика изменения свойств композиций иПП/ПЭНП/целлюлоза с различным соотношением иПП/ПЭНП при их экспонировании в почвенном грунте при лабораторных и натуральных испытаниях. В зависимости от состава полимерной матрицы композиций иПП/ПЭНП/целлюлоза варьируется скорость снижения массы образцов при экспонировании в грунте (**рисунок 45. А**). Для композиций с низким содержанием ПЭНП (40...100 мас% иПП в матрице) наблюдается высокая скорость снижения массы на начальном этапе экспонирования образцов (до 10 месяцев) – 1...2 мас% в месяц, при дальнейшем экспонировании масса образцов меняется незначительно. Для образцов с высоким содержанием ПЭНП, напротив, наблюдается ускорение процесса снижения массы при увеличении времени экспонирования в грунте.

Важно также отметить, что на зависимости снижения массы образцов после грунта от состава полимерной матрицы наблюдается отклонение от аддитивности в меньшую сторону для композитов с содержанием иПП в матрице 10...30 и 60...80 мас% (**рисунок 45. Б, кривая 1**). Причем именно для этих составов материалов фиксируются всплески интенсивности развития мицелиальных грибов (**рисунок 45. Б, кривая 1**). Таким образом, можно объяснить отрицательное отклонение показателя снижения массы от аддитивности некоторым увеличением массы образцов за счёт прироста биомассы грибов.

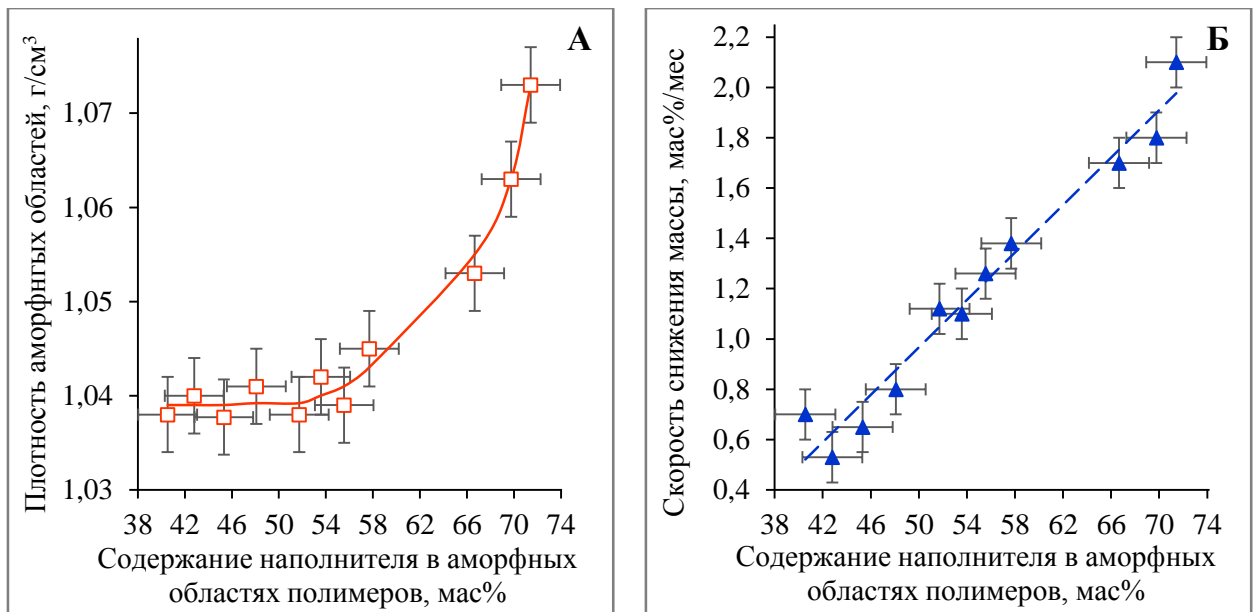
Высокую скорость снижения массы композитов с высоким содержанием иПП нельзя связывать с удалением из композитов легко растворимой в воде фракции наполнителя, так как целлюлоза является нерастворимой в воде. Поэтому, более корректно говорить о большей доступности целлюлозного наполнителя для воздействия агрессивных химических веществ, содержащихся в почве или являющихся продуктами метаболизма мицелиальных грибов в композициях и приводящих к гидролизу целлюлозы. Причем, согласно полученным данным по интенсивности биообращения материалов (**рисунок 45. Б, диаграмма 2**), можно заключить, что в данном случае превалирует химический, а не биологический фактор.



**Рисунок 45. А** – Зависимость потери массы образцами композиций иПП/ПЭНП/целлюлоза с содержанием иПП в полимерной матрице: 0 (2), 10 (1), 30(3), 50 (4), 70 (5), 100 (6) мас%; **Б** – Зависимость снижения массы образцов (1) и интенсивности развития микроорганизмов (в баллах) (2) при экспонировании в лабораторном грунте в течение 20 месяцев от содержания иПП в матрице для композиций иПП/ПЭНП/целлюлоза

В эксперименте используются кислые почвы ( $pH=5...6$ ), что может способствовать гидролизу целлюлозы. Низкомолекулярные продукты гидролиза, по-видимому, мигрируют из пленочного образца в окружающую среду, в результате чего, наблюдается значительное снижение массы образца.

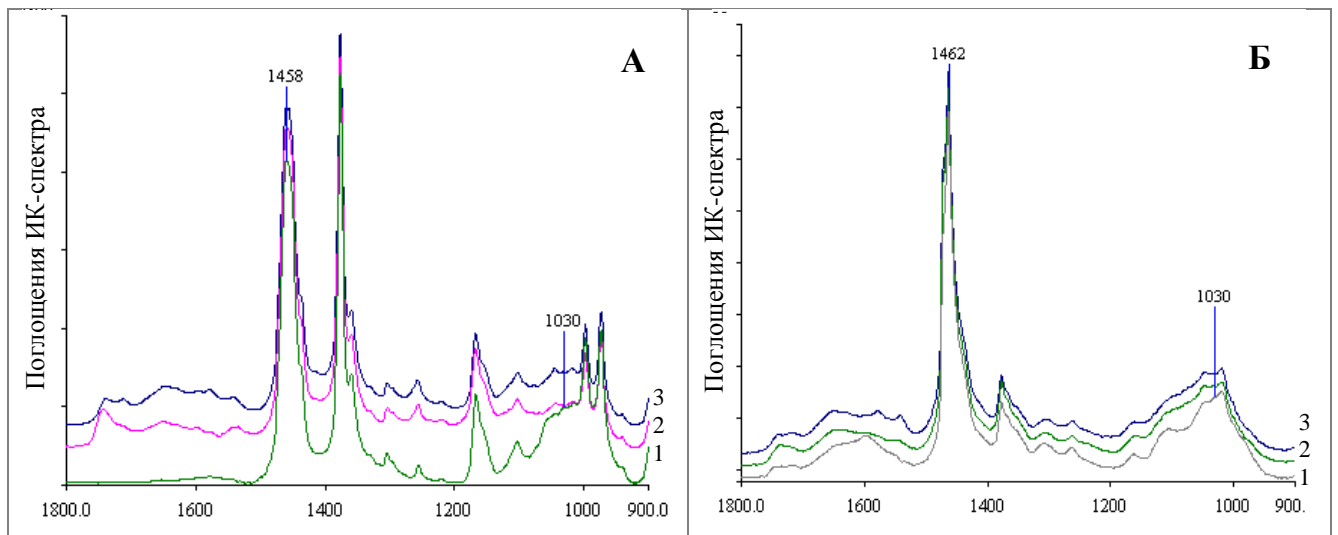
Как было указано выше, при наполнении полимеров важной характеристикой является критическая концентрация наполнителя в полимерной матрице. Данный показатель может варьироваться в зависимости от формы частиц наполнителя и типа полимерной матрицы. Так как частицы наполнителя располагаются преимущественно в аморфных областях полимеров, концентрация наполнителя в этих областях варьируется при изменении суммарной степени кристалличности иПП и ПЭНП. Значение последней монотонно увеличивается по мере роста содержания иПП, имеющего более высокую степень кристалличности по сравнению с ПЭНП. При этом растет содержание наполнителя и, как следствие, плотность аморфной фазы (**рисунок 46. А**). С повышением содержания наполнителя в аморфной фазе увеличивается его доступность, что сопровождается ростом скорости снижения массы образцов (**рисунок 46. Б**).



**Рисунок 46.** Зависимость плотности аморфных областей (А) и скорости снижения массы образцов (Б) от содержания наполнителя в аморфных областях полимеров композиций иПП/ПЭНП/целлюлоза

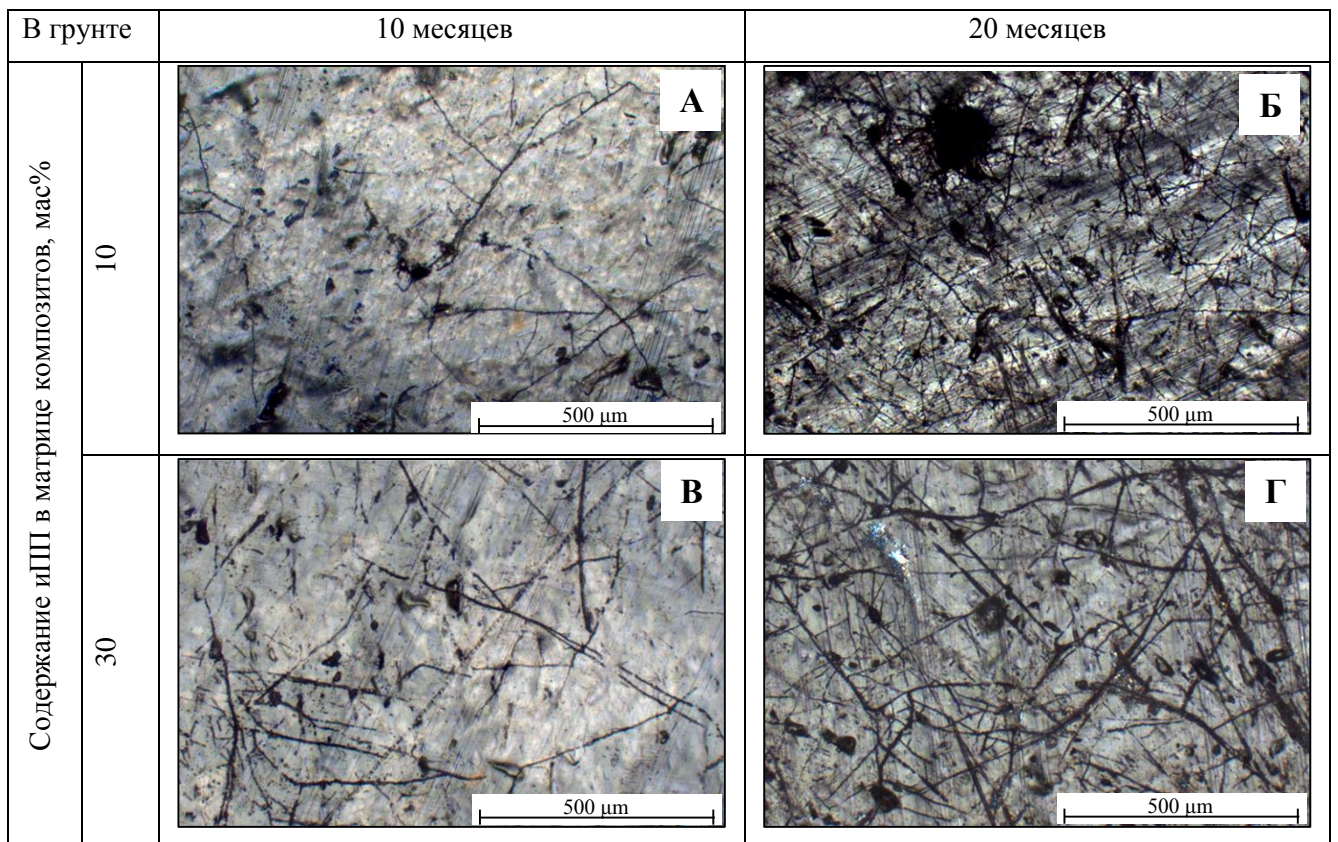
В соответствии с экспериментальными данными (**рисунок 46. А**), критическим является содержание наполнителя более  $60 \pm 5$  мас% в аморфных областях полиолефинов, что соответствует композициям с содержанием иПП более 70 мас% в матрице. Для указанных составов композиций частицы наполнителя плотно упакованы в малом количестве аморфной фазы полимеров с образованием агломерированных скоплений частиц в образце, что способствует их доступности для биodeградирующих агентов.

Согласно данным ИК-спектроскопии (МНПВО), для композиций иПП/ПЭНП/целлюлоза с содержанием иПП в полимерной матрице более 30 мас% наблюдается значительное уменьшение интенсивности поглощения ИК-спектра в области  $1030 \text{ см}^{-1}$ , которое соответствует колебаниям С-О групп целлюлозы, что говорит об уменьшении содержания наполнителя в приповерхностных слоях материалов (**рисунок 47. А**). В то время как, интенсивность этой полосы для композиций с высоким содержанием ПЭНП снижается не столь резко (**рисунок 47. Б**).



**Рисунок 47.** ИК-спектры (метод МНПВО) образцов композиций иПП/ПЭНП/целлюлоза с содержанием иПП 50 (А) и 0 (Б) мас% для исходных образцов (1) и образцов после экспонирования в лабораторном грунте в течение 10 (2) и 20 (3) месяцев

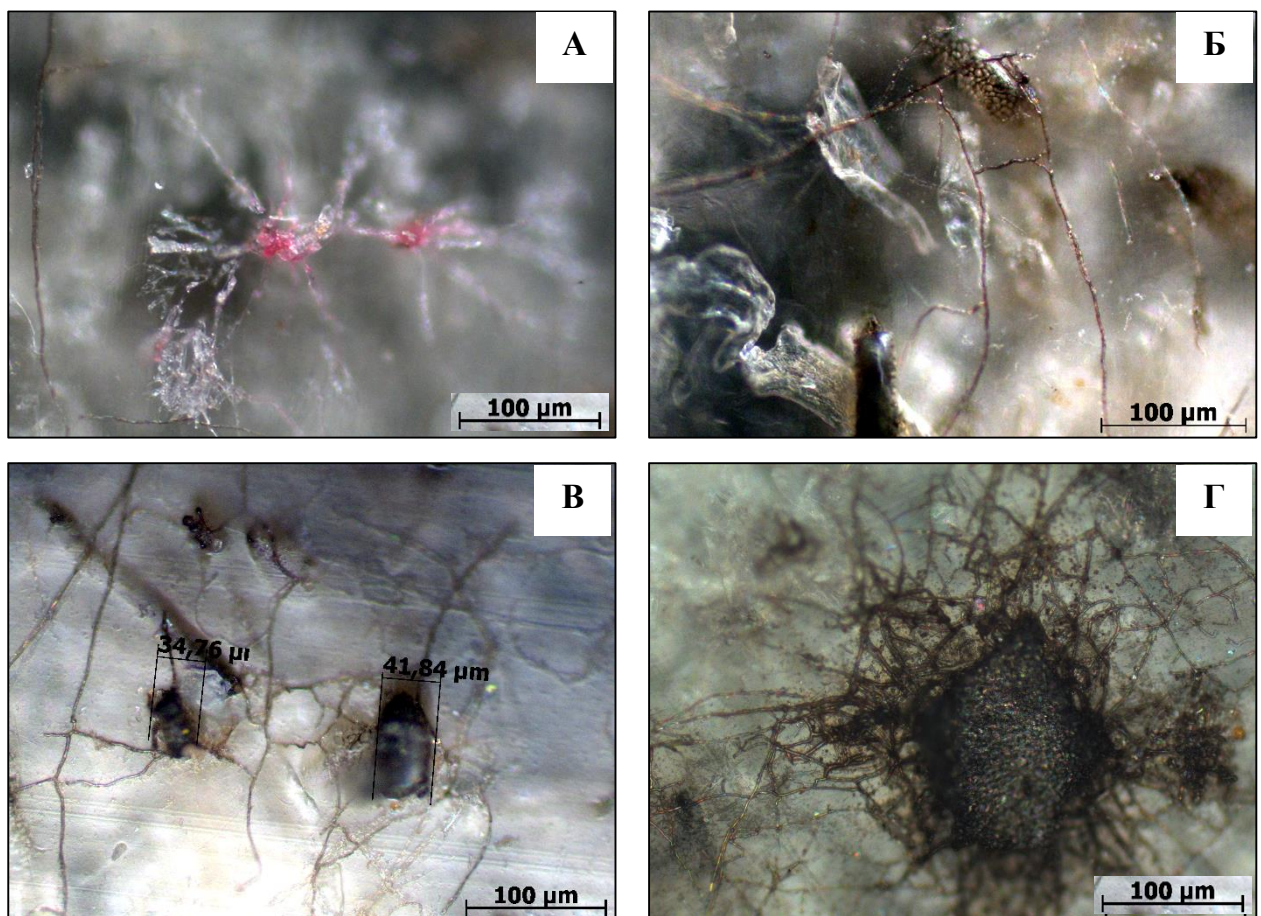
Характер и динамика развития микрофлоры на поверхности образцов композиций иПП/ПЭНП/целлюлоза также варьируется при изменении состава полимерной матрицы. Следы развития мицелиальных грибов на композициях с содержанием иПП 10...30 мас% фиксируются уже при экспонировании в грунте в течение 2 месяцев. При дальнейшем экспонировании интенсивность роста грибов увеличивается (**рисунок 48**).



**Рисунок 48.** Микрофотографии образцов композиций иПП/ПЭНП/целлюлоза с содержанием иПП в матрице 10 (А и Б) и 30 (В и Г) мас% после экспонирования в лабораторном грунте в течение 10 (А, В) и 20 (Б, Г) месяцев (отраженный свет, увеличение 50х)

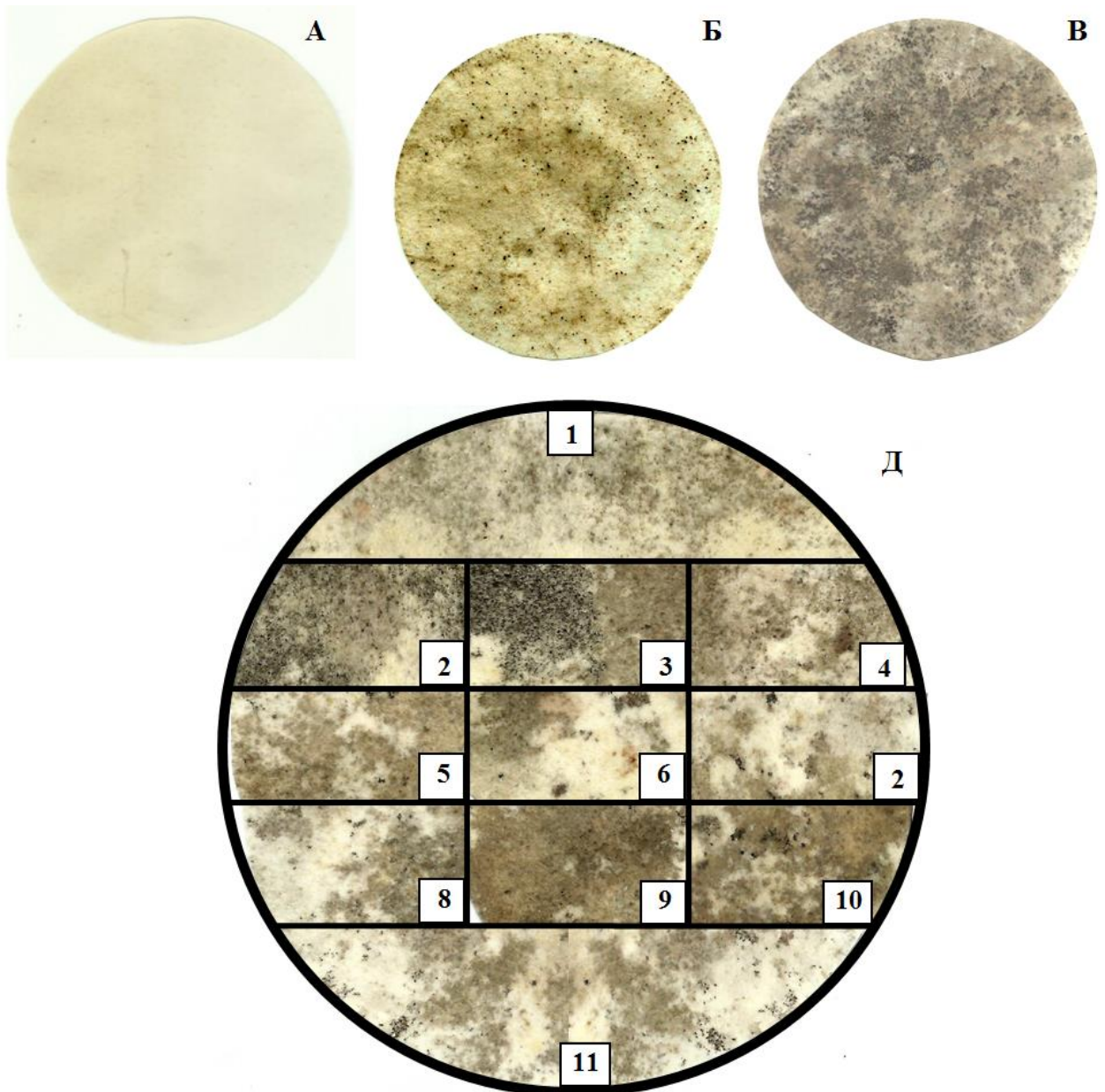


Причем после экспонирования в почвенном грунте более 10 месяцев на образцах с содержанием иПП в матрице 10...30 мас% фиксируются два разных штамма мицелиальных грибов. Один мицелиальный гриб формирует отдельные участки мицелия, состоящего из прозрачных гифов с ярко-розовым спороношением (**рисунок 49. А**), а другой - развитую поверхностную сетку мицелия, состоящего из темных полупрозрачных гифов диаметром до 5 мкм с признаками бесполого спороношения (**рисунок 49. Б**). Уже через 15 месяцев экспонирования в грунте для этих составов композитов наблюдается многочисленные участки развитого спороношения (**рисунок 49. В и Г**), что говорит о значительном влиянии неравновесной структуры полимерной матрицы на способность материалов к биоразложению.



**Рисунок 49.** Микрофотографии образцов композиций иПП/ПЭНП/целлюлоза с содержанием иПП в матрице 20 мас% после экспонирования в лабораторном грунте в течение 15 месяцев (проходящий свет, увеличение 200х)

При визуальной оценке внешнего вида композитов иПП/ПЭНП/целлюлоза всех составов после экспонирования в грунте фиксируются многочисленные темные точки в поверхностном слое образцов. Причем по мере увеличения времени экспонирования в почвенном грунте количество потемнений увеличивается (**рисунок 50**).

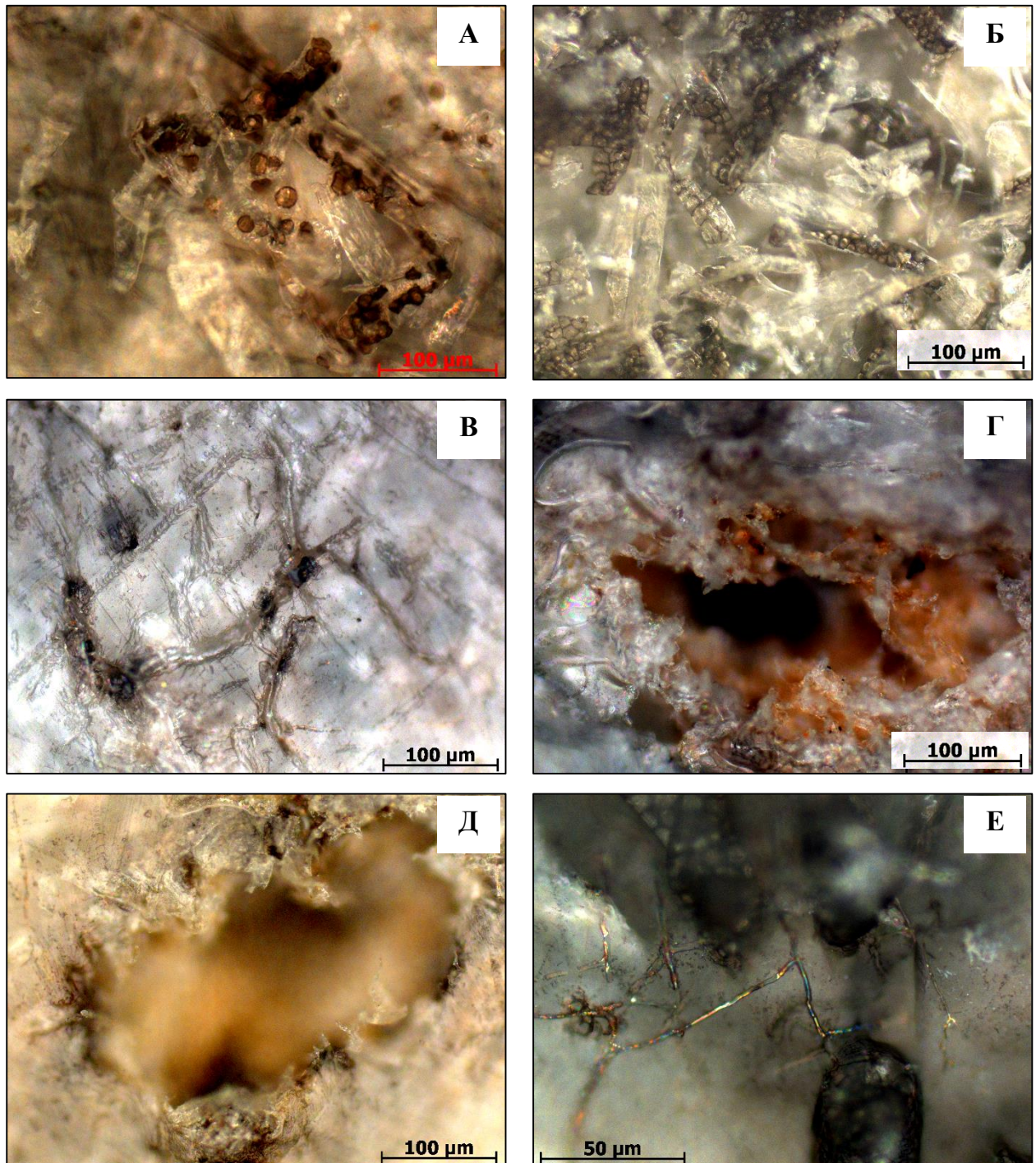


**Рисунок 50.** Изменение внешнего вида композиции иПП/ПЭНП/целлюлоза с содержанием иПП в матрице 20 мас% при экспонировании в грунте 0 (А), 6 (Б), 18 (В) месяцев в природном грунте (натурные испытания);

Д – Фотографии композиций иПП/ПЭНП/целлюлоза после 20 месяцев экспонирования в стационарном грунте (лабораторные испытания) [Обозначения: полимерная матрица ПП/ПЭ в соотношении 1 – 0/100; 2 – 10/90; 3 – 20/80; 4 – 30/70; 5 – 40/60; 6 – 50/50; 7 – 60/40; 8 – 70/30; 9 – 80/20; 10 – 90/10; 11 – 100/0]

При микрокопировании скоплений темных точек обнаружены потемнения частиц целлюлозы в толще образца с частичным разрушением клеток целлюлозы (рисунок 51. А и Б). Наиболее высокая доля поврежденных частиц целлюлозы наблюдается для композиций с содержанием иПП в матрице 10...20 мас%, характеризующимися развитой мицелиальной сеткой микромицетов, а также для композиций с высоким содержанием иПП (80...90 мас%), что может

быть связано с высокой доступностью целлюлозного наполнителя в этих матрицах. При этом частицы целлюлозы темнеют, а стенки клеток разрушаются.



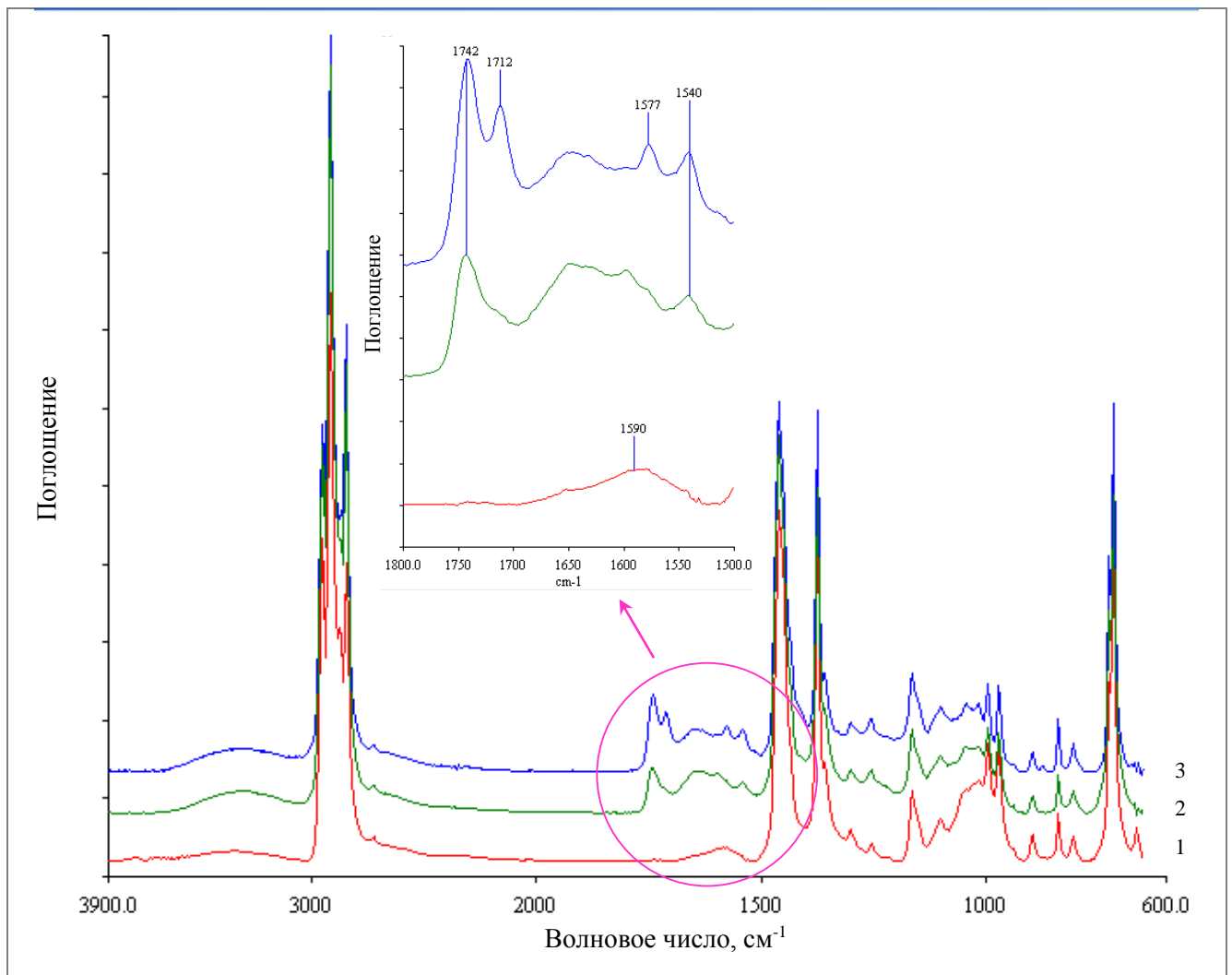
**Рисунок 51.** Микрофотографии образцов композиций иПП/ПЭНП/целлюлоза с содержанием в матрице: **А** – 80 мас% иПП после 5 месяцев в грунте; **Б** – 100 мас% иПП после 20 месяцев в грунте; **В** – 80 мас% иПП после 15 месяцев в грунте; **Г** – 30 мас% иПП после 10 месяцев в грунте; **Д** – 60 мас% иПП после 10 месяцев в грунте; **Е** – 20 мас% иПП после 20 месяцев в грунте (увеличение 200х и 500х)

По всей видимости, наблюдаемые потемнения волокон целлюлозы связаны с их деструкцией под действием химических и биологических факторов окружающей среды. Почвенные микромицеты, развиваясь на композитах, образуют развитую мицелиальную сетку гифов, что создает дополнительные напряжения на поверхности материалов. В результате образуются механические повреждения поверхности образцов в виде трещин (**рисунок 51. В**) и полостей (**рисунок 51. В и Г**). Благодаря нарушению целостности образцов мицелиальные грибы способны проникать в закапсулированные в полимерной матрице частицы наполнителя, вызывая их деструкцию (**рисунок 51. Д и Г**). При этом механические повреждения материалов задерживают на поверхности пыль и инородные фрагменты, которые служат дополнительным источником питания для грибов и являются причиной прогрессирующего разрушения. Причем, изменение окраски целлюлозного волокна, может быть связано с накоплением в них пигментов типа меланинов, присущих разнообразным таксономическим группам грибов и некоторым бактериям.

При экспонировании материалов в грунте контролировалось изменение химического состава поверхностных слоёв материалов методом ИК-спектроскопии (МНВПО). При анализе спектров исходных образцов и образцов после экспонирования в грунте выявлены изменения поглощения ИК-полос поглощения в областях  $3000...3600$  и  $1500...1770$   $\text{см}^{-1}$  (**рисунок 52**). Также выявлено уменьшение полосы поглощения в области  $1030$   $\text{см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям С-О групп в циклической форме полисахаридов. Как было указано ранее, данный факт, по-видимому, связан с разрушением в приповерхностных слоях молекул целлюлозы с их последующим удалением.

Появление пиков в области  $1700...1770$   $\text{см}^{-1}$  (колебания карбонильных групп (C=O)) может быть обусловлено окислительной деструкцией композиций или гидролизом наполнителя с образованием линейной формы глюкозы. Причем, на начальном этапе экспонирования образцов увеличивается интенсивность полосы поглощения  $1742$   $\text{см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям карбонильных групп в альдегидах и кетонах. При дальнейшем экспонировании, по-видимому, происходит более глубокое окисление до кислот, сопровождаемое увеличением интенсивности полосы поглощения  $1712$   $\text{см}^{-1}$ .

Также при экспонировании в почве происходит увеличение полос поглощения с максимумами в областях  $1540$ ,  $1577$  и  $1650$   $\text{см}^{-1}$ , отвечающих за колебания карбонильных и ацетилированных аминогрупп, и за деформационные колебания N-H групп в амидах, соответственно. Клеточная стенка грибного мицелия на  $80...90\%$  состоит из азотсодержащего полисахарида хитина [228], поэтому контроль накопления ацетиламиногрупп на поверхности материалов позволяет судить о приросте биомассы микроорганизмов в образцах в процессе их экспонирования в грунте.



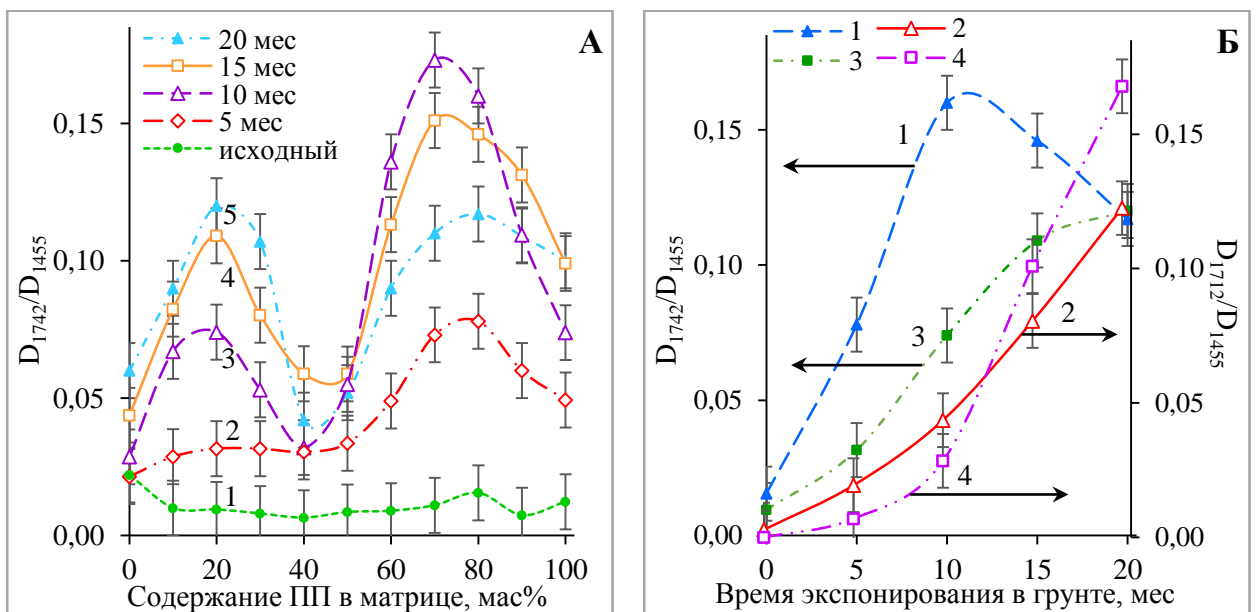
**Рисунок 52.** ИК-спектры (МНПВО) композиции иПП/ПЭНП/целлюлоза с содержанием иПП 20 мас% после 0 (кривая 1), 10 (кривая 2) и 20 (кривая 3) месяцев экспонирования в лабораторном грунте

Для более детального анализа динамики изменения химического состава образцов композиций иПП/ПЭНП/целлюлоза определена оптическая плотность полос поглощения 1712, 1742 и 1650  $\text{см}^{-1}$  при разном времени экспонирования в грунте.

При экспонировании образцов композиций иПП/ПЭНП/целлюлоза в грунте в течение 5 месяцев интенсивность поглощения полосы 1742  $\text{см}^{-1}$ , показывающей накопление карбонильных групп на поверхности материалов, увеличивается (рисунок 53. А, кривая 2). Причем, максимальная доля карбонильных групп наблюдается в образцах с большим содержанием иПП, что, с одной стороны, позволяет заключить, что стойкость к окислению композиций определяется наименее стойким компонентом полимерной матрицы – иПП. Однако, при дальнейшем экспонировании в грунте (10 и 15 месяцев) наиболее интенсивным накоплением карбонильных групп характеризуются составы с содержанием иПП в матрице 10...30 и 60...90 мас% (рисунок 53. А, кривые 3 и 4). Высокая скорость окисления указанных составов композиций может быть связана со структурными особенностями полимерной матрицы

композиций, а именно значительной долей межфазных областей. Указанные диапазоны составов относятся к метастабильному состоянию системы, когда второй полимер еще не сформировал сплошную фазу, что обуславливает наличие напряженных цепей в межфазных слоях, более подверженных окислительной деструкции.

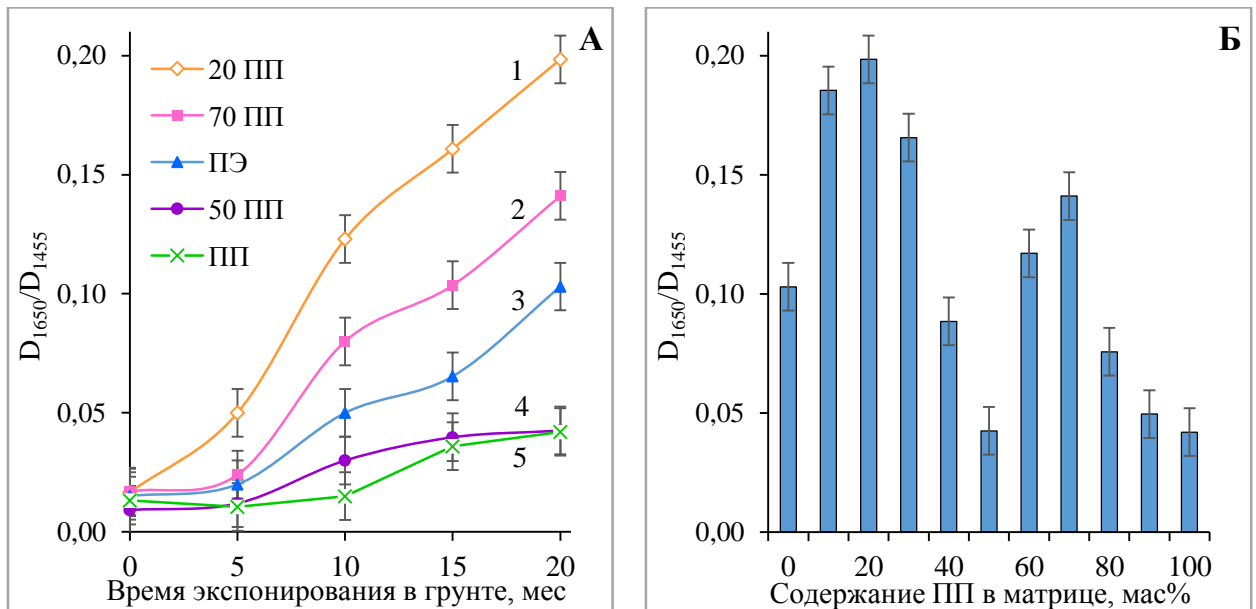
При экспонировании образцов в грунте более 15 месяцев интенсивность полосы  $1742\text{ см}^{-1}$  для композиций с содержанием иПП 60...80 мас% уменьшается вместе с увеличением интенсивности поглощения полосы  $1712\text{ см}^{-1}$  (рисунок 53. Б, кривые 1 и 2). Данный факт обусловлен дальнейшим окислением макромолекул полимеров с образованием концевых карбоксильных групп. При экспонировании в грунте более 15 месяцев образцов композиций с содержанием иПП 10...30 мас% наблюдается аналогичная картина (рисунок 53. Б, кривые 3 и 4).



**Рисунок 53.** Зависимости отношения оптических плотностей полос поглощения ИК-спектров композиций иПП/ПЭНП/целлюлоза: **А** –  $D_{1742}/D_{1455}$  от содержания иПП в полимерной матрице при экспонировании в лабораторном грунте в течение 0 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5) месяцев; **Б** –  $D_{1742}/D_{1455}$  при содержании иПП в матрице 80 (1) и 20 (3) мас% и  $D_{1712}/D_{1455}$  при содержании иПП в матрице 80 (2) и 20 (4) мас% от времени экспонирования в лабораторном грунте

Интенсивность полосы поглощения ИК-спектра в области  $1650\text{ см}^{-1}$ , отвечающей за деформационные колебания N-H групп в аминокислотах и белках, увеличивается при экспонировании образцов в грунте, что указывает на накопление белковой биомассы мицелиальных грибов на поверхности материалов. Согласно результатам ИК-спектроскопии, максимальной скоростью прироста биомассы характеризовались составы с содержанием иПП в матрице 10...30 мас%, минимальной – с содержанием иПП в матрице 40...50 и 90...100 мас%, что подтверждает результаты по исследованию интенсивности биологического обрастания

материалов с помощью микрокопирования (**рисунок 54. А**). Наблюдение оптической плотности полосы поглощения в области  $1650 \text{ см}^{-1}$  для композиций иПП/ПЭНП/целлюлоза при экспонировании в грунте в течение 20 месяцев позволяет определить составы композиционных материалов с содержанием иПП в матрице 10...30 мас%, как наиболее способные к биологической ассимиляции (**рисунке 54. Б**).

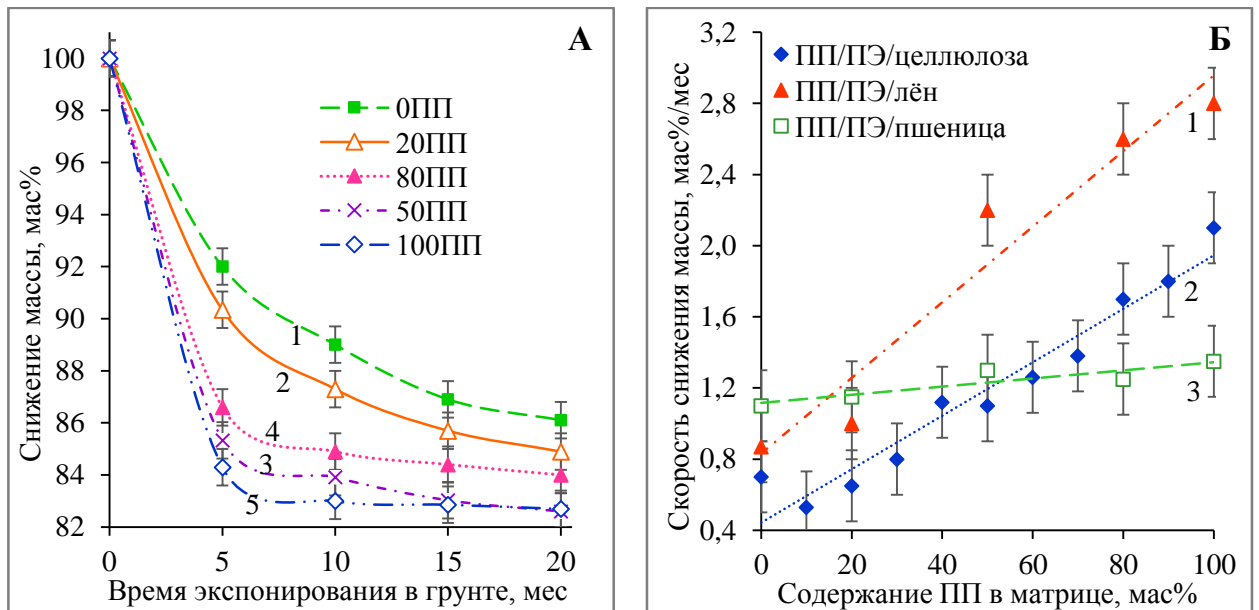


**Рисунок 54. А** – Зависимость отношения оптических плотностей полос поглощения ИК-спектра  $D_{1650}/D_{1455}$  от времени экспонирования в лабораторном грунте для композиций иПП/ПЭНП/целлюлоза с содержанием иПП в матрице 0 (3), 20 (1), 50 (4), 70 (2), 100 (5) мас%; **Б** – Зависимость отношения оптических плотностей полос поглощения ИК-спектра  $D_{1650}/D_{1455}$  от содержания иПП в полимерной матрице композиций иПП/ПЭНП/целлюлоза после 20 месяцев лабораторных испытаний в почвенном грунте

### 3.3.2.3. Исследование композиций иПП/ПЭНП/лён и иПП/ПЭНП/пшеница

Помимо композиций полиолефинов с наполнением целлюлозой проанализированы изменения, происходящие в образцах композиций иПП/ПЭНП/лён и иПП/ПЭНП/пшеница с содержанием иПП в матрице 0, 20, 50, 80, 100 мас% при их экспонировании в лабораторном грунте. На **рисунке 55. А** приведены кривые снижения массы образцов композиций иПП/ПЭНП/лён при разном времени экспонирования в лабораторном грунте. Причем, как и в случае композиций с целлюлозой, скорость снижения массы выше для образцов с преимущественным содержанием иПП в матрице композита, что также говорит о высокой доступности наполнителя указанных составов. При сопоставлении скорости снижения массы на начальном этапе экспонирования композиций с разным наполнителем установлено, что для композиций иПП/ПЭНП/пшеница зависимость величины потери массы от состава полимерной

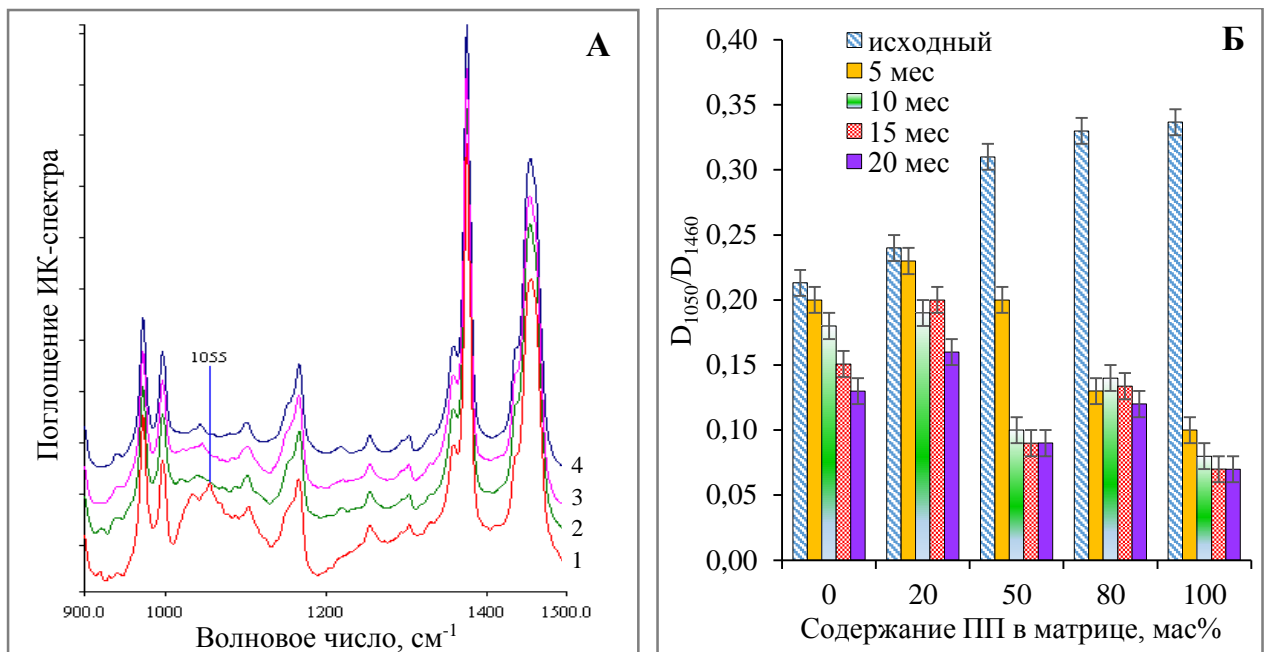
матрицы композитов прослеживается не так явно (**рисунок 55. Б**). Более низкая скорость снижения массы композиций с наполнением пшеницей по сравнению с целлюлозными и льняными композитами может быть обусловлена малой площадью поверхности частиц пшеницы (округлая форма). Подобная корреляция величин снижения массы в грунте от характеристического отношения частиц наполнителя показана в работах [101, 135, 136]. Композиции с наполнением льном, напротив, имеют более высокую скорость снижения массы образцов в грунте по сравнению с целлюлозными композитами, что, по-видимому, связано с наличием в наполнителе растворимых в воде компонентов.



**Рисунок 55. А** – Кривые потери массы композиций иПП/ПЭ/лён с содержанием иПП в матрице 0 (1), 20 (2), 50 (3), 80 (4), 100 (5) при экспонировании в грунте; **Б** – Зависимость скорости снижения массы до момента запределивания от содержания иПП в полимерной матрице композиций иПП/ПЭ/лён (1), иПП/ПЭ/целлюлоза (2) и иПП/ПЭ/пшеница (3) при экспонировании в лабораторном грунте

Обнаружена связь между скоростью снижения массы композиций и интенсивностью уменьшения содержания наполнителя в приповерхностных слоях пленочных образцов при экспонировании в почвенном грунте. Результаты ИК-спектроскопии (метод МНПВО) свидетельствуют о значительном уменьшении оптической плотности полосы поглощения  $1020...1060\text{ см}^{-1}$ , отвечающей за колебания С-О связей в молекулах полисахаридов (**рисунок 56. А**). Причем для композиций с содержанием иПП в полимерной матрице 50, 80 и 100 мас% уже после 5 месяцев экспонирования в грунте оптическая плотность полосы  $1050\text{ см}^{-1}$  снижается в 2.9...4.8 раз (**рисунок 56. Б**). В то время, как в композициях иПП/ПЭ/лён с малым содержанием иПП при экспонировании в почве уменьшение содержания наполнителя происходит постепенно.

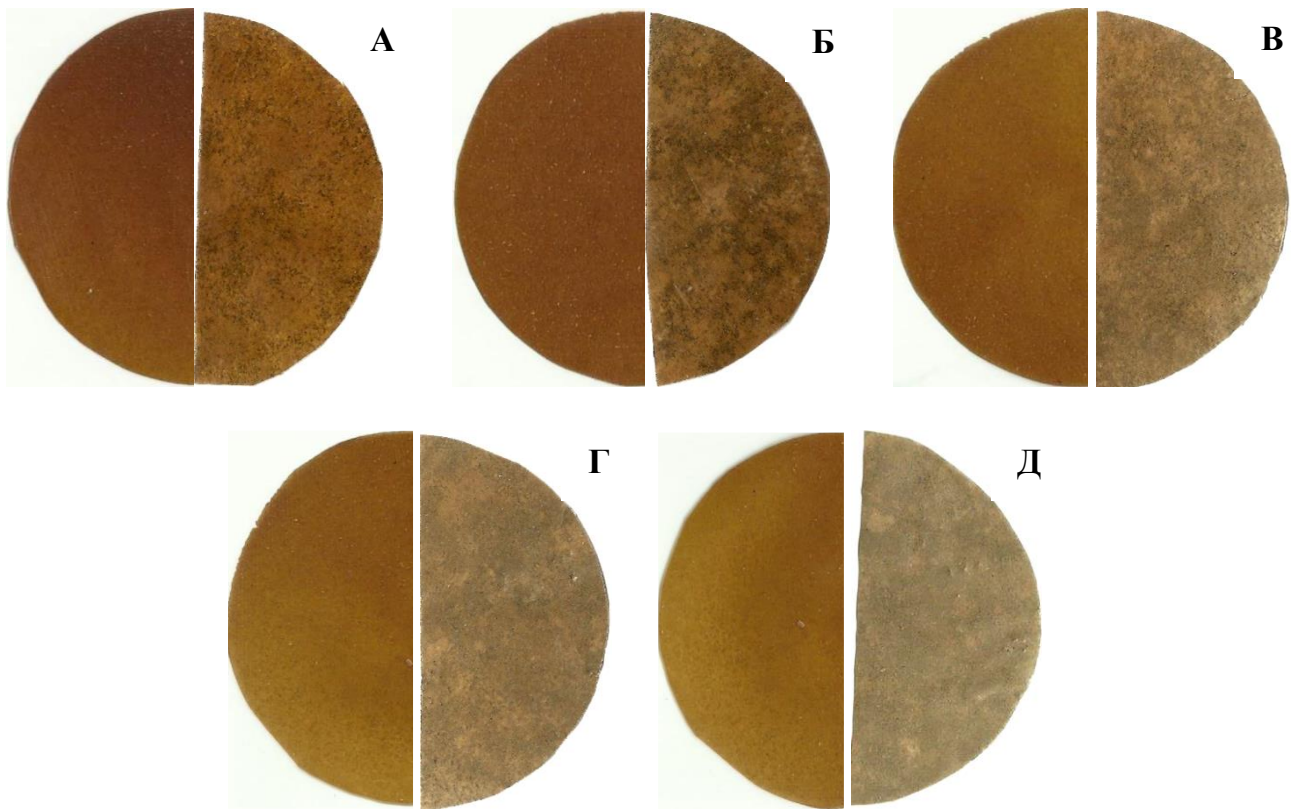




**Рисунок 56.** А – ИК-спектры (метод МНПВО) образцов композиций иПП/лён=70/30 исходного (1) и после экспонирования в лабораторном грунте в течение 5 (2), 10 (3) и 15 (4) месяцев; Б – Зависимость отношения оптических плотностей полос поглощения ИК-спектра  $D_{1050}/D_{1460}$  композиций иПП/ПЭНП/лён от содержания иПП в полимерной матрице при экспонировании в лабораторном грунте в течение 0 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5) месяцев

Ещё одним доказательством выхода части наполнителя из композиций иПП/ПЭНП/лён и иПП/ПЭНП/пшеница с высоким содержанием иПП при их экспонировании в грунте является уменьшение интенсивности окраски плёночных образцов. На **рисунках 57. В-Д** видно значительное выцветание образцов композиций иПП/ПЭНП/лён с содержанием иПП в матрице 50, 80 и 100 мас% после экспонирования в грунте в течение 15 месяцев, что, по всей видимости, связано с потерей значительной части наполнителя в процессе экспонирования.

Интенсивность окраски композиций с большим содержанием ПЭНП после грунта снижается не столь значительно, однако на образцах наблюдаются темные пятна (**рисунок 57. А и Б**). При микрокопировании этих составов композиций показано, что потемнение поверхности композиций иПП/ПЭНП/лён с содержанием иПП 0 и 20 мас% в полимерной матрице представляет собой мицелиальную сетку грибов на поверхности плёночных образцов.

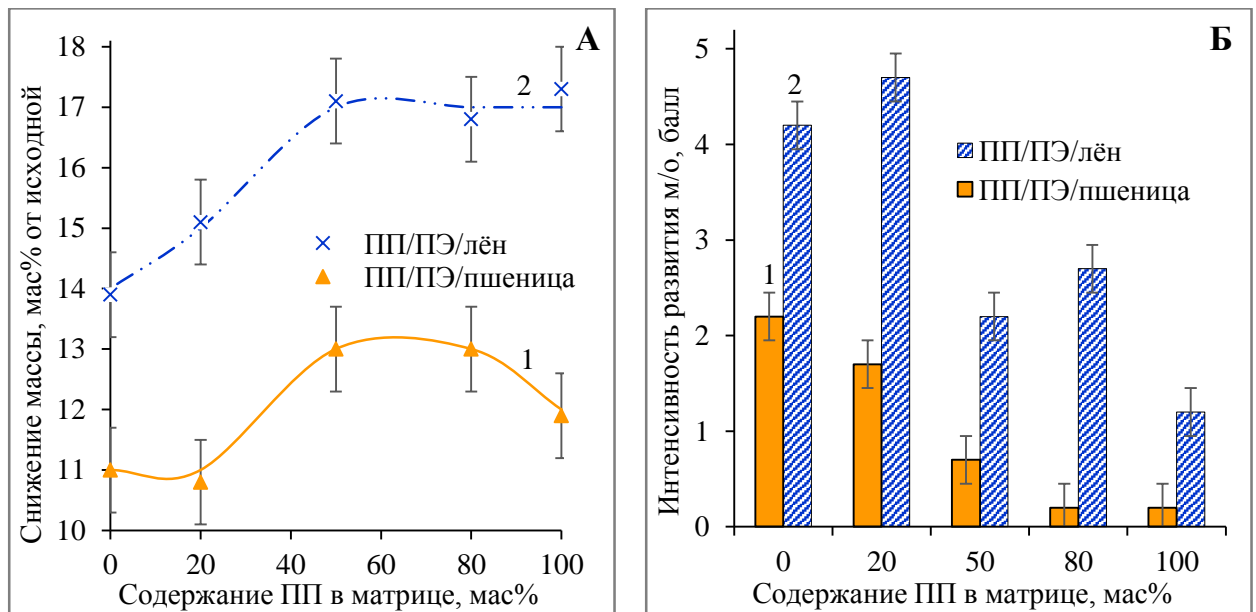


**Рисунок 57.** Фотографии образцов композиций иПП/ПЭНП/лён с содержанием иПП в полимерной матрице 0 (А), 20 (Б), 50 (В), 80 (Г), 100 (Д) мас% после 15 месяцев экспонирования в лабораторном грунте

Величины снижения массы композиций иПП/ПЭНП/лён после 20 месяцев экспонирования в грунте сопоставимы со значениями потери массы композиций с целлюлозой (**рисунок 45. Б, кривая 2**). Однако следует учесть наличие в стеблях льна значительной доли растворимой фракции, расходуемой на начальном этапе экспонирования. О этом говорит резкий наклон кривой зависимости скорости снижения массы от состава полимерной матрицы для композиций иПП/ПЭНП/лён (**рисунок 55. Б, кривая 1**). Снижение массы композиций иПП/ПЭНП/пшеница не столь значительно –  $11.9 \pm 1$  мас% массы за 20 месяцев экспонирования в грунте (**рисунок 58. А, кривая 1**), что, с одной стороны, обусловлено меньшей склонностью потери наполнителя за счёт вымывания растворимой в воде фракции, а, с другой – значительно меньшей подверженностью биологической ассимиляции микромицетами (**рисунок 58. Б**).

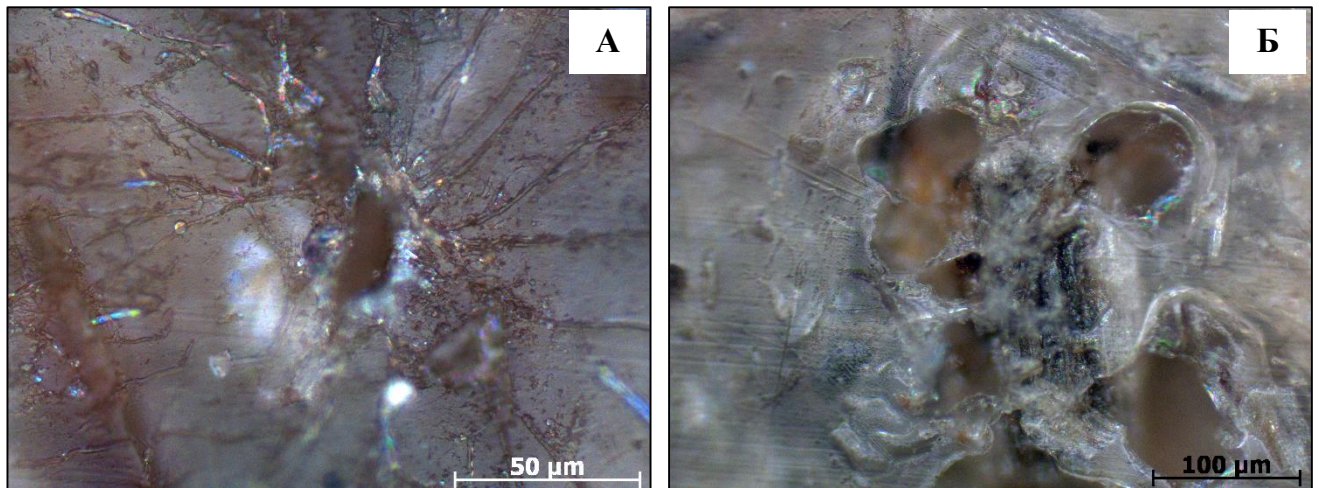
Результаты оценки интенсивности развития почвенных микроорганизмов на композициях с наполнением льном и пшеницей, также, как и с целлюлозой, не имеют прямой корреляции со скоростью снижения массы образцов. Максимальную способность к биообрастанию демонстрируют композиции с содержанием иПП в матрице 0 и 20 мас%, минимальную – 50 и 100 мас% (**рисунок 58. Б**). Уже после экспонирования в грунте в течение 10 месяцев на образце иПП/ПЭНП/лён с содержанием иПП в матрице 20 мас% фиксируется развитая мицелиальная сетка грибов с началом спороношения (3...4 балла) (**рисунок 58. А**). В то же время образец

иПП/лён практически не имеет признаков развития мицелиальных грибов. Композиции, наполненные пшеницей, характеризуются более низкой способностью к биологическому обрастанию поверхности (0.5...2 балла), что, по-видимому, связано с химическим составом и размерными параметрами частиц наполнителей.



**Рисунок 58.** Зависимость снижения массы (**А**) и интенсивности развития микроорганизмов (в баллах) (**Б**) от содержания иПП в полимерной матрице композиций иПП/ПЭ/лён (2) и иПП/ПЭ/пшеница (1) после экспонирования в грунте в течение 20 месяцев

С помощью микрокопирования показано, что при выдержке композиций иПП/ПЭ/лён и иПП/ПЭ/пшеница с высоким содержанием иПП в грунте поверхность образцов становится шероховатой с большим количеством царапин, микротрещин и полостей в более ранние сроки экспонирования по сравнению с композициями с высоким содержанием ПЭ (рисунком 59. Б). Высокие величины потери массы, а также подверженность механическим повреждениям композиций с большим содержанием иПП можно связать с превышением критического содержания наполнителя в полимерной матрице, что в свою очередь обуславливает возникновение избыточного осмотического давления внутри образца в результате набухания наполнителя под действием почвенной влаги.



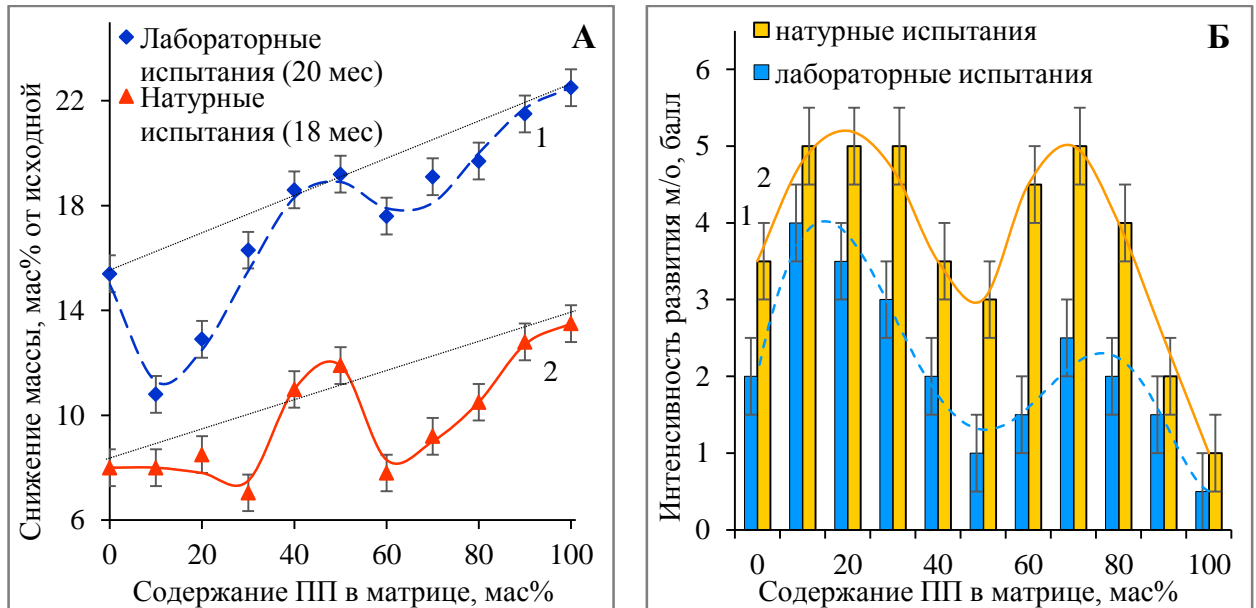
**Рисунок 59.** Микрофотографии образцов композиций иПП/ПЭНП/лён с содержанием иПП 20 мас% (А) и иПП/ПЭНП/пшеница с содержанием иПП 80 мас% (Б) после экспонирования в лабораторном грунте в течение 10 месяцев (отраженный свет, увеличение 500х и 200х)

### 3.3.3. Почвенный тест в природных условиях (натурные испытания)

Независимо и параллельно с опытами по определению биоразложения в лабораторных условиях, исследован процесс деструкции композиций иПП/ПЭНП/наполнитель при натурных испытаниях в природных условиях (Одинцовский район Московской области). Обнаружена корреляция зависимости снижения массы при лабораторных и натурных испытаниях в почве от состава полимерной матрицы (**рисунок 60. А**). Показатели снижения массы при экспонировании в грунте увеличиваются по мере роста содержания иПП в композите. При этом наблюдаются отрицательные отклонения от общей тенденции зависимости для композиций с содержанием иПП в матрице 10...30 мас% и 60...80 мас%, что, по-видимому, связано с интенсивным биологическим обрастанием этих составов (**рисунок 60. Б**).

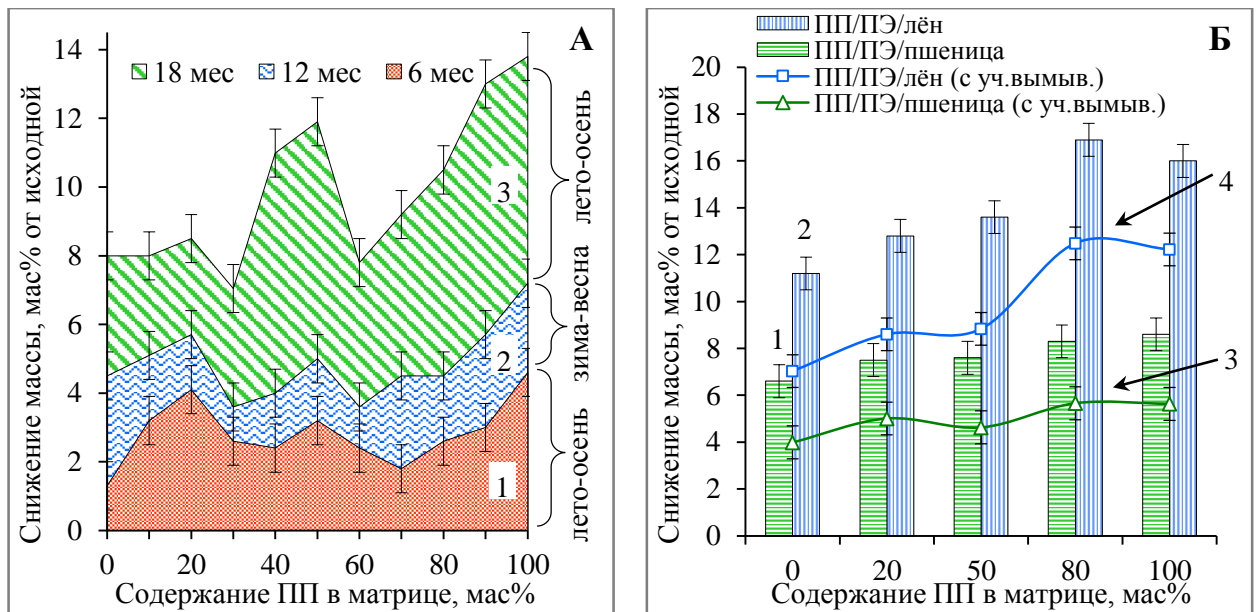
Важно отметить, что при экспонировании в естественных условиях материалы характеризуются большей интенсивностью биологического обрастания поверхности по сравнению с материалами, подвергнутыми лабораторным испытаниям (**рисунок 58. Б**). Этот факт можно объяснить большей концентрацией микроорганизмов в почвенном грунте полигона. Количество только бактерий в 1 г почвы достигает 10 млрд [229]. В условиях лабораторного грунта концентрация микроорганизмов в почве может со временем уменьшаться. Практически для всех составов композиций иПП/ПЭНП/целлюлоза, за исключением композитов с содержанием иПП в матрице более 80 мас%, после натурных испытаний в течение 18 месяцев наблюдается интенсивное биообрастание. На **рисунке 62 (А и Б)** представлен образец иПП/ПЭНП/целлюлоза с содержанием иПП в матрице 30 мас%, для которого характерна

мицелиальная сетка, занимающая более 80% поверхности (А) и многочисленными участками формирования спороношения (Б).



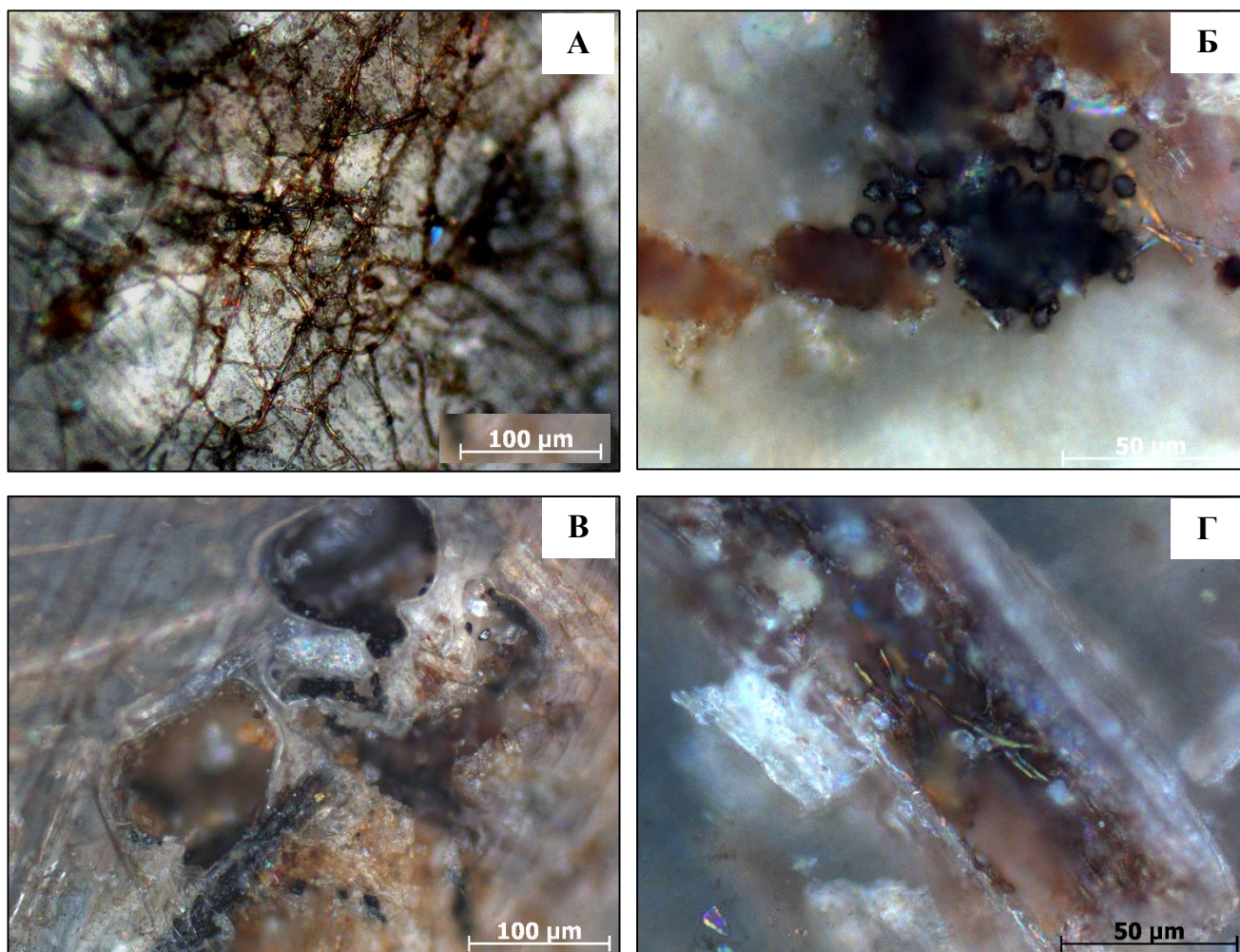
**Рисунок 60.** Зависимость снижения массы (А) и интенсивности развития микроорганизмов (Б) от содержания иПП в полимерной матрице композиций иПП/ПЭНП/целлюлоза после экспонирования в почвенном грунте: 1 – в лабораторных условиях в течение 20 месяцев; 2 – при натуральных испытаниях в течение 18 месяцев

Тем не менее, поскольку среднегодовая температура в данной географической области ниже 22°C, скорость деструкции образцов меньше, чем в лабораторных условиях, что выражается в уменьшении скорости потери массы почти в 2 раза. На **рисунке 61. А** видно, что интенсивность снижения массы образцов композиций иПП/ПЭНП/целлюлоза в зимне-весенний период экспонирования в естественном грунте значительно снижается, что, скорее всего, обусловлено замедлением скорости химических процессов в материалах. Для композиций иПП/ПЭНП/лён и иПП/ПЭНП/пшеница показатели потери массы в естественном грунте также ниже по сравнению с лабораторным (**рисунке 61. Б**). Тем не менее, наблюдается значительный вклад вымывания растворимой в воде фракции наполнителя в суммарную интенсивность снижения массы в грунте.



**Рисунок 61.** Зависимость снижения массы образцов от содержания иПП в полимерной матрице: **А** – композиций иПП/ПЭ/лён/целлюлоза после 6 (лето-осень) (1), 12 (зима-весна) (2), 18 (лето-осень) (3) месяцев; **Б** – композиций иПП/ПЭ/лён/пшеница (1, 3) и иПП/ПЭ/лён (2, 4) без учета вымывания (1, 2) и с учетом вымывания (3, 4) наполнителя после 18 месяцев условиях натуральных испытаний в почвенном грунте

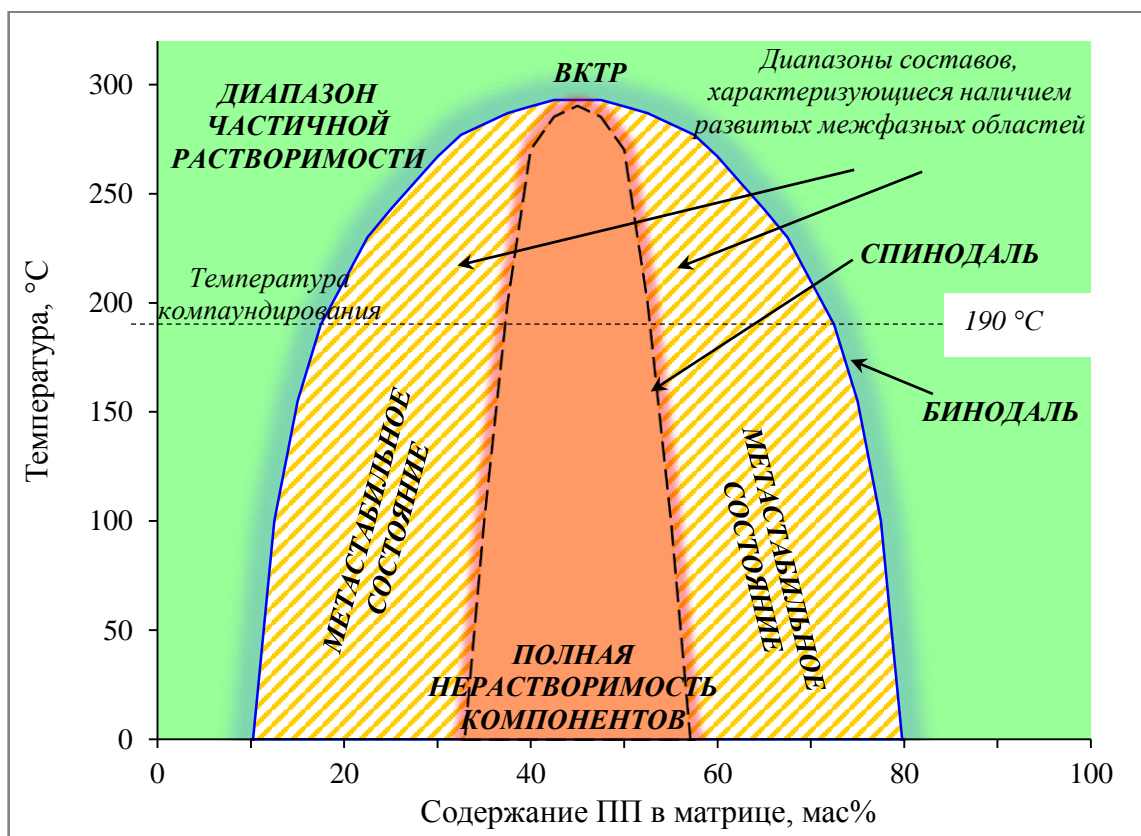
После экспонирования материалов в естественных условиях окружающей среды наблюдаются многочисленные механические повреждения (**рисунок 62. В**), по всей видимости, образующиеся в результате температурных колебаний, переходящих через ноль, и воздействия микро- и макроорганизмов. Температурные колебания в условиях натуральных испытаний, сопровождающиеся замерзанием и плавлением воды, могут способствовать механическому дефектообразованию в материалах. При нарушении целостности образцов мицелиальные грибы способны проникать в закапсулированные в полимерной матрице частицы наполнителя, вызывая изменение их окраски и деструкцию. На **рисунке 62. Г** отчетливо видны признаки развития мицелиальных грибов внутри частицы льна с повреждением её целостности. Кроме того, повреждение приповерхностных слоёв облегчает химические реакции между компонентами материалов и продуктами метаболизма микроорганизмов. В свою очередь, биологическая коррозия делает материалы более восприимчивыми к действию химических и механических факторов, приводя к интенсификации разрушений.



**Рисунок 62.** А – Микрофотографии образцов композиций иПП/ПЭНП/целлюлоза с содержанием иПП в полимерной матрице 30 мас% (А, Б), композиций иПП/ПЭНП/лён с содержанием иПП 70 (В) и 20 (Г) мас% после натуральных испытаний в естественном грунте в течение 18 месяцев (отраженный свет, увеличение 200х и 500х)

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые получены тройные биоразлагаемые композиции на основе смесей изотактического полипропилена и полиэтилена низкой плотности с наполнением природными компонентами (порошковая целлюлоза, стебли льна масличного, солома озимой пшеницы, древесная мука, крахмал, гидролизат кератина пера). Согласно полученным результатам исследования структуры и свойств композиций иПП/ПЭНП и иПП/ПЭНП/наполнитель установлено, что фазовое состояние смесевой полимерной матрицы оказывает значительное влияние не только на физико-химические и деформационно-прочностные свойства, но и на интенсивность биологического разложения полимерных композиционных материалов в условиях модельных и натуральных испытаний. Благодаря установлению закономерностей формирования надмолекулярной структуры композиций на основе смесей иПП/ПЭНП, выявлены диапазоны составов, соответствующих различным фазовым состояниям, и границы переходов фазовых состояний для систем иПП/ПЭНП (рисунок 63).



**Рисунок 63.** Диаграмма фазового состояния системы изотактический полипропилен/полиэтилен низкой плотности



На диаграмме фазового состояния систем иПП/ПЭНП (**рисунок 63**), построенной на основании полученных в диссертационном исследовании данных, можно выделить диапазоны составов частичной совместимости иПП и ПЭНП – менее 10 и более 80 мас% иПП в системе. Таким образом, ПЭНП имеет большую растворимость в иПП. Для этих составов смесей характерно уменьшение вязкости расплавов и улучшение деформационно-прочностных свойств относительно индивидуальных иПП и ПЭНП.

Метаустойчивые состояния системы иПП/ПЭНП соответствуют диапазонам составов с содержанием иПП в матрице 10...30 и 60...80 мас%, для которых характерно формирование неравновесной структуры композиций с высокой долей межфазных областей. Именно в диапазонах этих составов полимеры оказывают большее обоюдное влияние друг на друга. Так согласно данным ДСК, установлена аномальная кристаллизация иПП в присутствии ПЭНП при содержании иПП в полимерной матрице менее 40 мас%. В то же время при малых добавках ПЭНП происходит упорядочивание структуры кристаллических областей ПП с увеличением размера кристаллитов и снижением доли низкоплавких кристаллитов. Также отмечены изменения формы ЭПР-спектров вращения радикала-зонда при переходе через границы фазовых состояний. Интенсивность биоассимиляции композиций на основе полимерной матрицы иПП/ПЭНП указанных соотношений с наполнением различными компонентами является максимальной, что проявляется в высокой степени биообрастания, механических повержениях и изменении химического состава поверхности композиций при экспонировании в грунте.

Диапазон минимальной совместимости выявлен при содержании иПП в смеси 40...60 мас%. Наиболее слабое взаимодействие полимеров при указанных соотношениях связано образованием структуры системы типа взаимопроникающей сетки, при которой фаза каждого полимера является непрерывной. О малом взаимодействии иПП и ПЭНП свидетельствуют аддитивная зависимость большинства исследуемых показателей от состава смесей, в том числе это касается крайне низкой степени биоассимиляции и аддитивной зависимости интенсивности снижения массы образцов при выдержке в почвенном грунте от соотношения иПП/ПЭНП в полимерной матрице наполненных композиций.

Помимо состава полимерной матрицы, определяющая роль в формировании структуры и свойств тройных композиций ПП/ПЭ/наполнитель принадлежит природе и размерным параметрам наполнителя. Введение наполнителя приводит к увеличению доли и совершенства кристаллических фаз иПП и ПЭНП, а также оказывает армирующее действие при растяжении наполненных композиций. При этом присутствие частиц наполнителя значительно снижает пластическое течение полимеров, что выражается в более низких значениях относительного удлинения и прочности при разрыве. Ряд компонентов наполнителей способен растворяться в полимерной матрице, оказывая влияние на стойкость материалов к окислительной и

биологической деструкции. Так наличие в составе наполнителей фенольных соединений и антиоксидантов обуславливает способность наполнителей льна и пшеницы ингибировать процесс окисления полимера кислородом. А присутствие белковой компоненты в наполнителе способствует более интенсивному развитию микромицетов на композициях с его содержанием.

По результатам исследования показано, что биологическая ассимиляция и деструкция композиций иПП/ПЭНП/наполнитель, сопровождающиеся разрушением и снижением массы материалов, зависят от комплекса внутренних и внешних факторов. Под внутренними факторами понимается особенности состава и структуры получаемых композиций. Например, составы смесевой полимерной матрицы, соответствующие метастабильному состоянию системы, оказыванию стимулируют развитие микроорганизмов на материалах в условиях модельных испытаний с чистыми культурами плесневых грибов и натуральных испытаний в почвенном грунте.

Изменения, происходящие в материалах под действием деструкции в почвенном грунте, включают в себя изменение цветовых характеристик, потерю массы, биологическое обрастание с накоплением биоматериала в толще образца, окисление полимеров с накоплением концевых карбонильных групп и механическое разрушение. Изменение цветовых характеристик может происходить за счёт удаления из материалов растворимой в воде и легко гидролизуемой фракции наполнителя, а также по причине накопления в материале пигментов типа меланинов, являющихся продуктами метаболизма ряда мицелиальных грибов и бактерий.

Установлено, что показатель потери массы не может быть критерием биоразлагаемости, т.к. он является интегральным параметром, зависящим как от снижения массы в результате деструкции и вымывания компонентов материала, так и от прироста биомассы. В свою очередь, установлено, что интенсивность снижения массы полимерных композиций на начальном этапе в почвенном грунте с одной стороны зависит от доли растворимых компонентов и характеристического отношения (длина/диаметр) частиц наполнителя, а с другой – от доступности наполнителя в полимерной матрице (концентрации наполнителя в аморфной фазе).

Определено критическое содержание наполнителя в аморфной фазе полимерной матрицы, составляющее  $60 \pm 5$  мас%, превышение которого приводит к повышенной доступности и ускоренному расходованию из композиции. Кроме того, доступность отдельных компонентов наполнителей в различных полимерных матрицах определяет особенности морфологии развития культур плесневых грибов. На композиции с преимущественным содержанием ПЭНП, имеющие малую концентрацию наполнителя в аморфной фазе, характеризуются разрастанием субстратного мицелия с интенсивным спороношением. В случае высокого содержания иПП в композиции критическое содержание наполнителя является превышенным. При этом доступность наполнителя для деструктирующих агентов доказыввается как развитием воздушного мицелия мицелиальных грибов в случае модельных испытаний, так и

подверженностью материалов дефектообразованию, обусловленному возникновением избыточного осмотического давления внутри образца в результате набухания наполнителя

Важно отметить, что при экспонировании материалов в почве, высокая скорость расходования наполнителя из композиции приводит к снижению биодеструктирующего эффекта природной добавки для полимерной матрицы. Так, материалы, имеющие высокую интенсивность потери массы, характеризуются малой способностью к биоасимиляции.

К числу внешних факторов, влияющих на скорость деструкции материалов относятся температурный фактор окружающей среды, влажность почвенного грунта, обсемененность почвенного грунта микроорганизмами, а также деструкция под действием макроорганизмов. Так несмотря на сниженную скорость потери массы материалами в условиях естественного полигона, показана их большая способность к биологической деструкции по сравнению с лабораторным грунтом. Также установлена роль температурного фактора в интенсивности снижения массы и механического повреждения материалов при натуральных испытаниях. Обнаружено, что температурные колебания, сопровождающиеся замерзанием и плавлением воды, способствуют механическому дефектообразованию в материалах.

По результатам проведенной работы выявлены закономерности влияния надмолекулярной структуры на физико-химические свойства и разлагаемость композиций на основе изотактического полипропилена, полиэтилена низкой плотности и природных наполнителей. Обобщение установленных особенностей деградации тройных композиций на основе смесевой полимерной матрицы позволяет прогнозировать поведение подобных композиций в условиях эксплуатации, а также при биоразложении в окружающей среде. Показаны возможности регулирования способности полимерных композитов к деструкции путем целенаправленного изменения структуры полимерной матрицы или природы и размерных параметров частиц наполнителя.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые получены тройные биоразлагаемые композиции на основе смесей изотактического полипропилена и полиэтилена низкой плотности с наполнением природными компонентами (порошковая целлюлоза, стебли льна масличного, солома озимой пшеницы, древесная мука, крахмал, гидролизат кератина пера).

2. На основании результатов исследования структуры и свойств композиций ПП/ПЭ и ПП/ПЭ/наполнитель построена диаграмма фазового состояния системы ПП/ПЭ: частичная совместимость ПП и ПЭ в диапазонах составов с содержанием ПП до 10 и свыше 80 мас%; метастабильное состояние полимерной смесевой матрицы от 10 до 30÷40 и от 60÷70 до 80 мас% ПП в матрице; диапазон существования каждого полимера в непрерывной фазе свыше 30 и до 60÷70 мас% ПП. Установлен диапазон составов двойных композиций ПП/ПЭ с улучшенными эксплуатационными свойствами (80÷95 мас% ПП в матрице).

3. Установлено влияние соотношения ПП/ПЭ на структуру и свойства двойных (ненаполненных) и тройных (наполненных) композиций: аномальная кристаллизация ПП при его содержании менее 40 мас% в полимерной матрице; упорядочивание структуры, увеличение совершенства кристаллитов и снижение доли низкоплавких кристаллитов ПП под действием добавок ПЭ; повышение сегментальной подвижности макроцепей полимеров в композициях во всем диапазоне составов по сравнению с аддитивной зависимостью; улучшение деформационно-прочностных свойств в диапазоне частичной растворимости полимеров; аддитивные физико-химические свойства композиций в диапазоне существования каждого полимера в непрерывной фазе.

4. Определена роль наполнителя в формировании структуры и свойств тройных композиций ПП/ПЭ/наполнитель: увеличение доли и совершенства кристаллических фаз ПП и ПЭ; армирующее действие при растяжении (увеличение модуля упругости), в большей мере проявляющееся для продолговатой формы частиц; способность льна и пшеницы ингибировать процесс термоокисления полимера.

5. Выявлены закономерности биологической ассимиляции (биообрастания) и деструкции композиций ПП/ПЭ/наполнитель. Метастабильное состояние полимерной смесевой матрицы (10÷30 и 60÷80 мас% ПП в матрице композитов) способствует более интенсивному развитию микромицетов, в отличие от малоинтенсивного биообрастания индивидуальных полимеров и композиций с их равным содержанием. Под действием окисляющих агентов различной природы полимерный материал подвергается химической деструкции с накоплением конечных кислородсодержащих групп.

6. Показаны особенности морфологии развития культур плесневых грибов: на композициях с преимущественным содержанием ПЭ инициируется разрастание субстратного мицелия с интенсивным спороношением; с преимущественным содержанием ПП – воздушного мицелия.

7. Установлено, что параметр потери массы испытываемых материалов, в отличие от общепринятого подхода, не является критерием биоразлагаемости. В работе впервые на количественном уровне определены факторы, имеющие основное значение для показателя изменения массы: критическое содержание наполнителя в аморфной фазе полимера ( $60 \pm 5$  мас%), доля растворимой в воде и легко гидролизуемой фракции наполнителя, прирост биомассы, сезонные температурные колебания.

8. Впервые разработаны принципы управления способностью к биоразложению композиций ПП/ПЭНП/наполнитель путем варьирования надмолекулярной структуры. Установлен диапазон составов с повышенной способностью к биodeградации ( $10 \div 30$  и  $60 \div 80$  мас% ПП в матрице).

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Plastics. A Global Industry Outlook. [Электронный ресурс]. – USA, San Jose: Global Industry Analysts, Inc. – 2012. – 216 p. – Режим доступа: [http://www.strategyr.com/Plastics\\_Industry\\_Market\\_Report.asp](http://www.strategyr.com/Plastics_Industry_Market_Report.asp).
2. Makio, H. Polyolefins – Challenges for the Future [Текст] / H. Makio, T. Fujita // 14th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress, Singapore, 21-24 February 2012. – 2012. – P. 760-765.
3. Karian, H.G. Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Revised and Expanded [Текст] / ed. H.G. Karian – Boca Raton: CRC Press, 2003. – 576 p.
4. Blom, H.P. Isothermal and non-isothermal crystallization of PP: effect of annealing and of the addition of HDPE [Текст] / H.P. Blom, J.W. Teh, T. Bremner, A.J. Rudin // Polymer. – 1998. – №39. – P.4011-4022.
5. Tai, C. M. Impact behaviour of polypropylene/polyethylene blends [Текст] / C. M. Tai, R. K. Y. Li, C. N. Ng // J. Polymer Testing. – 2000. – Vol. 19, №2. – P. 143-145.
6. Shibryaeva, L. S. Thermal Oxidation of Polymer Blends [Текст] / L. S. Shibryaeva, A. A. Popov, G.E. Zaikov. – Leiden, Boston: VSP, 2006. – 248 p.
7. Jose, S. Phase morphology, crystallisation behaviour and mechanical properties of isotactic polypropylene/high density polyethylene blends [Текст] / S. Jose, A. S. Aprem, B. Francis et al. // Eur. Polym. J. – 2004. – Vol. 40, №9. – P. 2105-2115.
8. Utracki, L. A. Commercial polymer blends [Текст] / L. A. Utracki eds. – London: Chapman and Hall, 1998. – 658 p.
9. Doroudiani, S. Processing and characterization of microcellular foamed high-density polyethylene/isotactic polypropylene blends [Текст] / S. Doroudiani, C. B. Park, M. T. Kortschot // Polym Eng Sci. – 1998. – Vol.38, №7. – P. 1205–1215.
10. Radusch, H-J. Compatibilization of heterogeneous polymer mixtures from the plastics waste streams [Текст] / H-J. Radusch, J. Ding // Frontiers in the science and technology of polymer recycling G. / Akovali, C. A. Bernardo, J. Leidner, L. A. Utracki, M. Xanthos eds. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1998. – P. 153–189.
11. Utracki, L. A. Role of polymer blends technology in polymer recycling [Текст] / L. A. Utracki // Polymer blends handbook / ed. L. A. Utracki. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers; 2002. – Chapter 16. – P.1117–65.
12. Solomons, T. W. G. Organic Chemistry; 5th ed. [Текст] / T. W. G. Solomons. – New York: John Wiley & Sons, Inc., 1992. – 432 p.

13. Paukkeri, R. Microstructural analysis of polypropylenes produced with heterogeneous Ziegler-Natta catalysts [Текст] / R. Paukkeri, T. Vaananen, A. Lehtinen // *Polymer*. – 1993. – Vol. 34, №12. – P. 2488-2494.
14. Karger-Kocsis, J. Polypropylene. An A to Z reference [Текст] / ed. J. Karger-Kocsis. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. – 987 p.
15. Перепёлкин, В. П. Полипропилен, его свойства и методы переработки [Текст] / В. П. Перепёлкин — Л.: ЛДНТП, 1963. – 256 с.
16. Ratzsch, M. J. Special PPs for a developing and future market [Текст] / M. J. Ratzsch // *Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.* – 1999. – A36(11). – P. 1587-1611.
17. Akay, M. Introduction to Polymer Science and Technology [Текст] / M. Akay. – Trondheim: Ventus Publishing ApS., 2012. – 269 p.
18. Основы технологии переработки пластмасс [Текст]: Учебник для студентов вузов / ред. В.Н. Кулезнева, В.К. Гусева. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Химия, 2004. – 600 с.
19. Ittel, S. D. Late-metal catalysts for ethylene homo- and copolymerization [Текст] / S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart // *Chem. Rev.* 2000. – №100. – P. 1169-1203.
20. De Rosa, C. Crystals and crystallinity of polymers. Diffraction analysis of ordered and disordered crystals [Текст] / C. De Rosa, F. Auriemma, eds. – New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2014. – 480 p.
21. Meer, D.-W. Structure-Property Relationships in Isotactic Polypropylene [Текст]: Ph. D. / D.W. van der Meer // Thesis University of Twente. – Twente University Press, Enschede, 2003. – 203 p.
22. Vasile, C. Handbook of Polyolefins [Текст] / C. Vasile – Boca Raton: CRC Press, 2000. – 1032 p.
23. Natta, G. Smectic Mesomorphous Modification of Isotactic Polypropylene [Текст] / G. Natta, M. Peraldo, P. Corradini // *Rend. Accad. Naz. Lincei.* – 1959. – №26. – P. 14-21.
24. Miller, R. L. On the existence of near-range order in isotactic polypropylenes [Текст] / R. L. Miller // *Polym.* – 1960. – Vol. 1. – P.135-142.
25. Wunderlich, B. Crystal Structure, Morphology, Defects, Macromolecular Physics [Текст] / B. Wunderlich. – New York: Academic Press, 1973. – 404 p.
26. Natta, G. Structure and Properties of Isotactic Polypropylene [Текст] / G. Natta, P. Corradini // *Nuovo Cimento Suppl.* – 1960. – Vol. 15, №10. – P. 40-51.
27. O’Kane, W.J. Simultaneous SAXS/WAXS and DSC Analysis of the Melting and Recrystallization Behavior of Quenched Polypropylene [Текст] / W.J. O’Kane, R.J. Young, A.J. Ryan, et al. // *Polym.* – 1994. – Vol. 34, № 7. – P. 1352-1358.
28. Zia, Q. Morphology, reorganization and stability of mesomorphic nanocrystals in isotactic polypropylene [Текст] / Q. Zia, R. Androsch, H-J. Radsch, S. Piccarolo // *Polym.* – 2006. – № 47. – P. 8163–8172.

29. Vasile, C. Practical Guide to Polyethylene [Текст] / C. Vasile, M. Pascu. – Shrewbury: Rapra Technology Limited, 2005. – 179 p.
30. Тагер, А.А. Физикохимия полимеров [Текст]: учеб. пособие для хим. фак. ун-тов / А. А. Тагер; под ред. А. А. Аскадского. – М.: Научный мир, 2007. – 573 с.
31. Марихин, В. А. Надмолекулярная структура полимеров [Текст] / В.А. Марихин, Л. П. Мясникова. – Л.: Химия, 1977. – 240 с.
32. Лебедев, Д. В. Молекулярная подвижность в приповерхностных нанослоях полимеров плотности [Текст]: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Д.М. Лебедев. –СПб, 2011. – 191 с.
33. ТУ 2211-015-00203521-99. Каплен (полипропилен) Технические условия [Текст]. – М.: 1999. – 15 с.
34. ГОСТ 16337-77. Полиэтилен высокого давления. Технические условия [Текст]. – М.: ФГУП Стандартиформ, 2005. – 38 с.
35. Nielsen, L.E. Mechanical Properties of Polymers and Composites [Текст] / L.E. Nielsen. – New York: Marcel Dekker, 1974. – Vol. 1 – 255 p.
36. Paul, D. R. Polymer blends [Текст] / D. R. Paul, C. V. Bucknall, eds. – New York: Wiley, 1999. – 834 p.
37. Robeson, L. M. Polymer Blends: a Comprehensive Review [Текст] / L. M. Robeson, eds. – Munich; Cincinnati: Hanser, 2007. – 459 p.
38. Flory, P. J. Principles of polymer chemistry [Текст] / P. J. Flory. – New-York: Cornell. Univ. Press., 1953. – 594 p.
39. Huggins, M. L. Physical chemistry of polymers [Текст] / M. L. Huggins. – New-York: Interscience, 1958. – 175 p.
40. Koning, C. Strategies for compatibilization of polymer blends [Текст] / C. Koning, M. Van Duin, C. Pagnoulle, R. Jerome // Prog. Polym. Sci. – 1998. – Vol. 23, №4. – P. 707-757.
41. Чалых, А. Е. Диаграммы фазового состояния полимерных систем [Текст] / А. Е. Чалых, В. К. Герасимов, М. Ю. Михайлов. – М.: Янус, 1998. – 216 с.
42. Hildebrand, J. H. Regular solutions [Текст] / J. H. Hildebrand, R. L. Scott – Canada: Prentice-Hall Inc., 1962. – 180 p.
43. Luciani, A. Interfacial tension in polymer blends. Part 2: Measurement [Текст] / A. Luciani, M. F. Champagne, L. A. Utracki // Polym Netw Blends. – 1996. – Vol. 6, №2. – P. 51-62.
44. Maeda, N. Adhesion and Friction Mechanisms of Polymer-on-Polymer Surfaces [Текст] / N. Maeda, N. Chen, M. Tirrell, J. N. Israelachvili // Science. – 2002. - Vol. 297, № 5580. – P. 379–382.



45. Koningsveld, R. Polymer phase diagrams [Текст] / R. Koningsveld, W. H. Stockmayer, E. Nies. – Oxford: Oxford University Press, 2001. – 360 p.
46. Mehrabzadeh, M. Recycling of commingled plastic waste containing polypropylene, polyethylene, and paper [Текст] / M. Mehrabzadeh, F. Farahmand // J Appl Polym Sci. – 2001. – Vol. 80, №13. – P. 2573-2577.
47. Van Puyvelde, P. V. Rheology and morphology development in immiscible polymer blends [Текст] / P. V. Van Puyvelde, P. Moldenaers // The British Society of Rheology – Rheology Reviews. – 2005. – P. 101-145.
48. Harrats, C. Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems [Текст] / C. Harrats, N. Mekhilef, S. Thomas, G. Groeninckx, eds. – Boca Raton: Taylor & Francis, 2005. – 456 p.
49. Pötschke, P. Formation of co-continuous structures in melt-mixed immiscible polymer blends [Текст] / P. Pötschke, D. R. Paul // J Macromol Sci C: Polym Rev. – 2003. – Vol. 43. – P. 87–141.
50. Dhoble, A. Mechanical properties of PP–LDPE blends with novel morphologies produced with a continuous chaotic advection blender [Текст] / A. Dhoble, B. Kulkshreshthra, S. Ramaswami, D. Zumbrennen // Polymer. – 2005. – Vol.46. – P. 2244–2256.
51. Čermák, R. In situ formation of microfibrillar morphology in polymer blends [Текст] / R. Čermák, M. Polášková, J. Kalus et al. // Proceedings of ANTEC 2007. – Vol. 1. – Cincinnati: Society of Plastics Engineers, 2007. – P. 332–336.
52. Прут, Э. В. Химическая модификация и смешение полимеров в экструдере-реакторе [Текст] / Э. В. Прут, А. Н. Зеленецкий // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 1. – С. 72-87.
53. Jonna, S. Processing and properties of cryogenically milled postconsumer mixed waste [Текст] / S. Jonna, J. Lyons // Polym Test. – 2005. – Vol. 24. – P. 428–434.
54. Khait, K. Solid-state shear pulverization: a new polymer processing and powder technology [Текст] / K. Khait, S. H. Carr, M. H. Mack, eds. – Lancaster: Technomic Publishing Company, Inc.; 2001. – 187 p.
55. Chiu, W-Y. Mechanical properties and morphology of crosslinked PP/PE blends and PP/PE/propylene–ethylene copolymer blends [Текст] / W-Y. Chiu, S-J. Fang // J Appl Polym Sci. – 1985. – Vol. 30, №4. – P. 1473–1489.
56. Chodak, I. Improving the properties of polyolefin waste by reactive processing [Текст] / I. Chodak // Polym-Plast Technol. – 2004. – Vol. 43, №6. – P. 1769–1777.
57. Kallel, T. Compatibilization of PE/PS and PE/PP blends. I. Effect of processing conditions and formulation [Текст] / T. Kallel, V. Massardier-Nageotte, M. Jaziri et al. // J Appl Polym Sci. – 2003. – Vol. 90. – P. 2475–2484.

58. Hetteema, R. In situ reactive blending of polyethylene and polypropylene in co-rotating and counter-rotating extruders [Текст] / R. Hetteema, J. Van Tol, L. P. B. M. Janssen // Polym Eng Sci. – 1999. – Vol.9, №9. – P. 1628–1641.
59. Ramsteiner, F. Improved low temperature impact strength of polypropylene by modification with polyethylene [Текст] / F. Ramsteiner, G. Kanig, W. Heckmann, W. Gruber // Polymer. - 1983. - Vol. 24. - P. 365-370.
60. Galeski, A. Polypropylene spherulite morphology and growth rate changes in blends with low density polyethylene [Текст] / A. Galeski, M. Pracella, E. Martuscelli // J Polym Sci. Part B. Polym Phys. – 1984. – Vol. 22. – P. 739-747.
61. Bartczak, Z. Spherulite nucleation in blends of isotactic polypropylene with high density polyethylene [Текст] / Z. Bartczak, A. Galeski, M. Pracella // Polymer. – 1986. – Vol. 27. – P. 537-543.
62. Martuscelli, E. Properties of polyethylene-polypropylene blends - crystallization behavior [Текст] / E. Martuscelli, M. Pracella, M. Avella et al. // Makromol Chem. – 1980. – Vol. 181. – P. 957-967.
63. Li, J. Miscibility and crystallisation of polypropylene–linear low density polyethylene blends [Текст] / J. Li, R.A. Shanks, Y. Long // Polymer. – 2001. – Vol. 42, №5. – P. 1941–1951.
64. Ujhelyiová, A. DSC Analysis of Polypropylene-Low Density. Polyethylene Blend Fibres [Текст] / A. Ujhelyiová, A. Marcinčin, J. Legéň et al. // Fibres Text East Eur. – 2005. – Vol 13, № 5(53). – P. 129-132.
65. Livanova, N. M. Properties and phase structure of the poly(propylene)-low-density poly(ethylene) blends [Текст] / N. M. Livanova, E. S. Popova, O. A. Ledneva, A. A. Popov // Polym Sci. Ser. A. – 1998. – Vol. 40, №1. – P. 41-46.
66. Avalos, F. Crystallisation kinetics of polypropylene: Effect of small additions of low-density polyethylene [Текст] / F. Avalos, M.A. Lopez-Manchado, M. Arroyo // Polymer. – 1996. – Vol. 37, №25. – P. 5681-5688.
67. Dong, L.S. On morphology and the competition between crystallization and phase separation in polypropylene-polyethylene blends [Текст] / L.S. Dong, R.H. Olley, D.C. Bassett / J Mater Sci. – 1998 – Vol. 33, №16. – P. 4043-4048.
68. Murín, J. Mechanical and nuclear magnetic resonance study of low density polyethylene, polypropylene and their blends [Текст] / J. Murín, J. Uhrin, L. Ševčovič et al. // Acta physica slovacica. – 2005. –Vol. 55, №6. – P. 577-587.
69. Tribological, rheological and mechanical characterization of polymer blends for ropes and nets [Текст] / M. T. Mathew, J. Novo, L. A. Rocha et al. // Tribology Int. – 2010. – Vol. 43, №10. – P. 1400-1409.

70. Nwabunma, D. Polyolefin blends [Текст] / D. Nwabunma, T. Kyu, - Canada: John Wiley & Sons, Inc., 2007. – 667 p.
71. Development of isotropic compatible HDPE/PP blends for structural applications [Текст] / R. R. Zahran, M. M. A. El-Latif, A. E-A. H. Konsowa, M. Awwad // J. Appl. Polym. Sci. – 2010. – Vol. 115, №3. – P. 1407–1418.
72. Soroudi, A. Recycling of bioplastics, their blends and biocomposites [Текст] / A. Soroudi, I. Jakubowicz // Eur Polym J. – 2013. - Vol. 49, №10. – P. 2839-2858.
73. Al-Salem, S. M. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): a review [Текст] / S. M. Al-Salem, P. Lettieri, J Baeyens // Waste Management. – 2009. – Vol. 29, №10. – P. 2625-2643.
74. Faruk, O. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010 [Текст] / O. Faruk, A. K. Bledzki, H. Fink // Prog Polym Sci. – 2012. – Vol. 37 (11). –P. 1552–1596.
75. Boudenne, A. Handbook of Multiphase polymer systems [Текст] / A. Boudenne, L. Ibos, Y. Candau, S. Thomas eds. – Chichester: John Wiley and Sons Ltd., 2011. – 1034 p.
76. Mohanty, A. K. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites [Текст] / A.K. Mohanty, M. Misra, L.T. Drzal. – USA: Taylor&Francis Group, 2005. – 896 p.
77. Faruk, O. Biofiber Reinforcements in Composite Materials. [Текст] / O. Faruk, M. Sain. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd., 2015. – 772 p.
78. Jose, J. Environmental ageing studies of impact modified waste polypropylene [Текст] / J. Jose, A. Nag, G. B. Nando // Iran Polym J. – 2014. –Vol. 23, №10. – P. 801-807.
79. Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation [Текст]: European standard: EN 13432. – Brusells, 2000. – P. 6-9.
80. Chandra, R. Biodegradable polymers [Текст] / R. Chandra, R. Rustgi // Prog. Polym. Sci.. – 1998. – Vol. 23. – P.1273-1335.
81. David, C. The biodegradation of polymers: Recent results [Текст] / C. David, C. De Kesei, F. Lefebvre, W. Weiland // Angew Makromol Chem. – 1994. – Vol. 216. – P.21-35.
82. Arkatkar, A. Approaches to Enhance the Biodegradation of Polyolefins [Текст] / A. Arkatkar, J. Arutchelvi, M. Sudhakar et al. // The Open Environmental Engineering Journal. – 2009. – Vol. 2. – P.68-80.
83. Garlotta, D. A literature review of poly (lactic acid) [Текст] / D. Garlotta // J Polym Environ. – 2001. – Vol. 9, №2. – P. 63-84.
84. Wang, Y.-Z. Agricultural application and environmental degradation of photo-biodegradable polyethylene mulching films [Текст] / Y.-Z. Wang, K.-K. Yang, X.-L. Wang et al. // J. Polym Environ. – 2004. – №12. – P. 7-10.

85. Koutny, M. Acquired Biodegradability of Polyethylenes Containing Pro-Oxidant Additives [Текст] / M. Koutny, M. Sancelme, C. Dabin et al. // *Polym. Degrad. Stab.* – 2006. – Vol. 91. – P. 1495-1503.
86. Orden, M. U. Thermo and photo-oxidation of functionalized metallocene high density polyethylene: Effect of hydrophilic groups [Текст] / M. U. Orden, J. M. Montes, J. Urreaga et al. // *Polym. Degrad. Stabil.* – 2015. – Vol. 111. – P. 78-88.
87. Yusak, N. A. M. Mechanical Analyses of Polyethylene/Polypropylene Blend with Photodegradant [Текст] / N. A. M. Yusak, R. Mohamed, M. A. Ramli // *J Appl Sci Agric.* – 2014. – Vol. 9, №11. – P. 300-305.
88. Wiles, D. M. Oxo-degradable polyolefins in packaging [Текст] / Biodegradable polymers for industrial applications. Ch. 16 / R. Smith, ed. – Boca Raton: Woodhead Publishing Limited, 2005 – 552 p.
89. Bee, S-T. Effects of electron beam irradiation on the structural properties of polylactic acid/polyethylene blends [Текст] / S-T. Bee, C. T. Ratnam, L. T. Sin et al. // *Nucl Instrum Meth B.* – 2014. – Vol. 334, №1. – P. 18-27.
90. Ebadi-Dehaghani, H. Experimental and theoretical analyses of mechanical properties of PP/PLA/clay nanocomposites [Текст] / H. Ebadi-Dehaghani, H. A. Khonakdar, M. Barikani, S. H. Jafari // *Composites: Part B.* – 2015, №69. – P. 133-144.
91. Masood, F. Comparative oxo-biodegradation study of poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate/polypropylene blend in controlled environments [Текст] / F. Masood, T. Yasin, A. Hameed // *Int Biodeter Biodegr.* – 2014. – Vol. 87. – P. 1-8.
92. Prachayawarakorn, J. Effect of carrageenan on properties of biodegradable thermoplastic cassava starch/low-density polyethylene composites reinforced by cotton fibers [Текст] / J. Prachayawarakorn W. Pomdage // *Mater Design.* – 2014. – Vol. 61. – P. 264-269.
93. Ibrahim, H. Characteristics of starch-based biodegradable composites reinforced with date palm and flax fibers [Текст] / H. Ibrahim, M. Farag, H. Megahed, S. Mehanny // *Carbohydr Polym.* – 2014. – Vol. 101. – P. 11-19.
94. Сычугова, О. В. Роль крахмальной компоненты в процессах биодеструкции смесей СЭВА-ТПК при воздействии плесневых грибов [Текст] / О. В. Сычугова, Н.Н. Колесникова, А.Н. Лихачев, А.А. Попов // *Пластические массы.* – 2004. – №9. – С. 29-32.
95. Cavdar, A. D. Effect of boric acid and borax on mechanical, fire and thermal properties of wood flour filled high density polyethylene composites [Текст] / A. D. Cavdar, F. Mengeloğlu, K. Karakus // *Measurement.* – 2015. – Vol. 60. – P. 6–12.
96. Сафин, Р.Г. Моделирование свойств высоконаполненных древесно-полимерных композиционных материалов, получаемых методом экструзии [Текст] / Р. Г. Сафин, И. М.

- Галиев, М. Г. Ахмадиев // Вестник казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, №4. – С. 152-154.
97. Kolesnikova, N. N. Investigation of biodegradation of the compositions based on polyethylene, ethylene-vinyl acetate copolymer and natural rubber [Текст] / N. N. Kolesnikova, Yu. K. Lukanina, A. A. Popov // Deformation and Destruction of Materials. – 2012. – №7. – P. 33-36.
98. Matet, M. Plasticized chitosan/polyolefin films produced by extrusion [Текст] / M. Matet., M.-C. Heuzey, A. Ajji, P. Sarazin // Carbohydr Polym. – 2015. – Vol. 117. – P. 177–184.
99. Foulk, J. A. Analysis of flax and cotton fiber fabric blends and recycled polyethylene composites [Текст] / J. A. Foulk, Wayne Y. Chao, Danny E. Akin et al. // J Polym Environ. – 2006. – Vol. 14, № 1. – P. 15-24.
100. Toupe, J. L. Simultaneous optimization of the mechanical properties of postconsumer natural fiber/plastic composites: phase compatibilization and quality/cost ratio [Текст] / J. L. Toupe, A. Trokourey, D. Rodrigue // Polymer Composites. – 2014. - Vol. 35, №4. – P. 730–746.
101. Destruction of composite materials made of LDPE and lignocellulosic fillers [Текст] / P.V Pantyukhov, A. A. Popov, T. V. Monakhova, S. G. Nikolaeva // J. Balk. Tribol. Assoc. – 2013. – Vol. 19, №3. – P. 467-475.
102. Degradability of composites of low density polyethylene/polypropylene blends filled with rape straw [Текст] / M. Kijenska, E. Kowalska, B. Pałys, J. Ryczkowski // Polymer Degradation and Stability. - 2010. – Vol. 95. – P. 536-542.
103. Arutchelvi, J. Biodegradation of polyethylene and polypropylene [Текст] / J. Arutchelvi, M. Sudhakar, A. Arkatkar et al. // Indian Journal of Biotechnology. – 2008. – Vol. 7. – P. 9-22.
104. Clemons, C. Elastomer modified polypropylene–polyethylene blends as matrices for wood flour–plastic composites [Текст] / C. Clemons // Composites Part A. – 2010. – Vol. 41, №11. – P. 1559–1569.
105. Oksman, K. Improved Properties of Thermoplastic-Wood Flour Composites [Текст]: Ph.D. Thesis / K. Oksman. – Skelleftea: Lulea University of Technology SKERIA, 1997. – 40 p.
106. Albertsson, A. C. The mechanism of biodegradation of polyethylene [Текст] / A. C. Albertsson, S.O. Andersson, S. Karlsson // Polym Degrad Stabil – 1987. – №18. – P.73-87.
107. Kawai, F. Break down of plastics and polymers by microorganisms [Текст] / F. Kawai // Biochem Eng. – 1995. – Vol. 52. – P.151–194.
108. Matsumura, S. Mechanism of biodegradation. Biodegradable polymers for industrial applications, [Текст] / S. Matsumura / ed. R. Smith. – England: Wood head, 2005. – 552 p.
109. Volke-Sepulveda, T. Thermally treated low density polyethylene biodegradation by *Penicillium pinophilum* and *Aspergillus niger* [Текст] / T. Volke-Sepulveda, G. Saucedo-Castanede, M. Gutierrez-Rojas et al. // J Appl Polym Sci. – 2002. – Vol. 83. – P. 305-314.

110. Гумаргалиева, К.З. Деструкция полимеров в биологически-активных и модельных средах. Клинические аспекты [Текст]: автореферат дис. ... докт. хим. наук: 02.00.06/ Гумаргалиева Клара Зенноновна. – Москва, 1997. – 59 с.
111. Gumargalieva, K. Z. Biodeterioration of polymeric materials generalized kinetic data [Текст] / K. Z. Gumargalieva, G. E. Zaikov // Polym Degrad Stabil. – 1995. – Vol. 48. – P. 411-415.
112. Weiland, M. Biodegradation of thermally oxidized polyethylene [Текст] / M. Weiland, A. Daro, C. David // Polymer Degradation and Stability. – 1995. – Vol.48, №2. – P. 275–289.
113. Cornell, J. H. Biodegradation of photooxidized polyethylenes [Текст] / J. H. Cornell, A.M. Kaplan, M. R. Rogers// J. Appl Polym Sci – 1984. – Vol. 29. – P. 2581–2597.
114. Van der Zee, M. Structure-biodegradability relationships of 370 polymeric materials [Текст]: Ph.D. Thesis / M. Van der Zee. – Netherlands: University Twente, 1997. – 117 p.
115. Lau, A. K. Degradation of greenhouse twines derived from natural fibers and biodegradable polymer during composting [Текст] / A. K. Lau, W. W. Cheuk, K. V. Lo // J Environ Manage. – 2009. – Vol. 90, №1. –P. 668–671.
116. Haines, J. R. Microbial Degradation of High-Molecular-Weight Alkanes [Текст] / J. R. Haines, M. Alexander // Appl. Microb. -1974. –Vol. 28, №6. – P. 1084-1085.
117. Atlas, R. M. Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbons: an Environmental Perspective [Текст] / R. M. Atlas // Microb. Rev. – 1981. –Vol. 45, №1. – P. 180-209.
118. Vasile, C. Degradation and decomposition [Текст] // Handbook of polyolefines synthesis and properties / C. Vasile, R.B. Seymour eds. – New York: Marcel Dekker Inc, 1993, P. 479-509.
119. Mattoso, L. H. C. Natural polymers and composites [Текст] // Proceedings from 4th international symposium—ISNaPol 2002 / L. H. C. Mattoso, A. L. Leão, E. Frollini, eds. // Sao Carlos: Embrapa Agricultural Instrumentation, 2002. – 507 p.
120. Borysiak, S. Influence of cellulose polymorphs on the polypropylene crystallization [Текст] / Slawomir Borysiak // J Therm Anal Calorim. – 2013. – Vol. 113. – P. 281-289.
121. Robaidi, A. A. Crystallization behavior of iPP/LLDPE blend filled with nano kaolin particles [Текст] / A. A. Robaidi, N. Anagreha, M. Addousb, S/ Massadeha // Jordan Journal of Mechanical and Industrial Engineering. – 2013. – Vol. 7, №1. – P. 35-39.
122. Sanadi, A.R. Reinforcing polypropylene with natural fibers [Текст] / A. R. Sanadi, D.F. Calufield, R. M. Rowell // Plast Eng. – 1994. – Vol. 50, №4. – P. 27-28.
123. Bledzki, A. K. Mechanical performance of biocomposites based on PLA and PHBV reinforced with natural fibres [Текст] / A. K. Bledzki, A. Jaszkiwicz // A comparative study to PP. – 2010. – Vol.70, №12. – P. 1687-1696.

124. Van de Velde, K. Influence of fibre and matrix modifications on properties of flax fibre reinforced poly (propylene) [Текст] / K. Van de Velde, P. Kiekens // J Thermopl Mat. – 2001. – Vol. 14, №3. – P. 244–260.
125. Ganan, P. Surface modification of fique fibers. Effect on their physico-mechanical properties [Текст] / P. Ganan, I. Mondragon // Polym Composite. – 2005. – Vol. 23, №3. - P. 383-394.
126. Fu, S.-Y. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites [Текст] / S.-Y. Fu, X.-Q. Feng, B. Lauke, Y.-W. Mai // Comps Part B-Eng. – 2008. – Vol. 39, №6. – P. 933-961.
127. Essabir, H. Mechanical and thermal properties of bio-composites based on polypropylene reinforced with Nut shells of Argan particles [Текст] / H. Essabir, E. Hilali, A. Elgharad et al. // Mater Design. – 2013. –Vol. 49. –P. 442-448.
128. Arrakhiz, F.Z. Mechanical and Thermal Properties of Natural Fibers Reinforced Polymer Composites: Doum/low density polyethylene [Текст] / F.Z. Arrakhiz, M. El Achaby, M. Malha et al. //Mater Design. – 2012. –Vol. 43. – P. 200-205.
129. Oldak, D. Photo- and bio-degradation processes in polyethylene, cellulose and their blends studied by ATRFTIR and Raman spectroscopies [Текст] / D. Oldak, H. Kaczmarek, T. Buffeteau, C. Sourisseau // Journal of Materials Science.- 2005. – Vol. 40. – P. 4189-4198.
130. Johnson, K. E. Degradation of degradable starch-polyethylene plastics in a compost environment [Текст] / K. E. Johnson, A. L. Pometto III, Z. L. Nikolov // Appl Environ Microb. – 1993. – Vol. 59, №4. – P. 1155-1161.
131. Rutkowska, M. Biodegradability of polyethylene starch blends in sea water [Текст] / M. Rutkowska, A. Heimowska, K. Krasowska, H. Janik // Polish Journal of Environmental Science. – 2002. – Vol. 11, №3. – P. 267-274.
132. Shah, A.A. Biological degradation of plastics: a comprehensive review [Текст] / A.A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, S. Ahmed // Biotechnol Adv. – 2008. – Vol. 26. – P. 246-265.
133. Mikulasova, M. Effect of blending lignin biopolymer on the biodegradability of polyolefin plastics [Текст] / M. Mikulasova, B. Kosikova, P. Alexy et al. // World Journal of Microbiology and Biotechnology. – 2001. – Vol. 17. – P. 601-607.
134. Krishna Mohan, S. Microbial deterioration and degradation of polymeric materials [Текст] / S. Krishna Mohan, T. Srivastava // J Biochem Tech. – 2010. –Vol. 2, №4. – P. 210–215.
135. Migneault, S. Effects of processing method and fiber size on the structure and properties of wood–plastic composites [Текст] / S. Migneault, A Koubaa, F. Erchiqui, A. Chaala et al. // MP Wolcott Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2009. – Vol. 40, №1. – P. 80-85.

136. Tajvidi, M. Recycled natural fiber polypropylene composites: water absorption/desorption kinetics and dimensional stability [Текст] / M Tajvidi, A. Takemura // Journal of Polymers and the Environment. – 2010. – Vol. 98, №4. – P. 500-509.
137. Ave´rous, L. Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers [Текст] / L. Ave´rous, F. Le Digabel // Carbohydr Polym. – 2006. – Vol. 66, №4. – P. 480-493.
138. Kaiser, K. L. E. Review of Biodegradability Tests for the Purpose of Developing Regulations [Текст] / Klaus L. E. Kaiser // Water Qual. Res. J. Canada. – 1998. – Vol.33, №2. – P. 185-211.
139. Matsumaga M. Surface changes brought about by corona discharge treatment of polyethylene film and the effect on subsequent microbial colonization [Текст] / M. Matsumaga, P. J. Whitney // Polym Degrad Stab. – 2000. – №70. – P. 325-332
140. Gu, J-G. A review. Methods currently used in testing microbiological degradation and deterioration of a wide range of polymeric materials with various degree of degradability [Текст] / J- G. Gu, J-D. Gu // J Polym Environ. – 2005. – Vol. 13. – P. 65-74.
141. Videla, H. A. Prevention and control of biocorrosion [Текст] / H. A. Videla // Int Biodeter Biodegr. -2002. – Vol. 49, №4. – P. 259-270.
142. Albertsson, A. C. Eighth Annual Conference on Advances in the Stabilization and Controlled Degradation of Polymers. [Текст] / A. C. Albertsson // Lucerne, May. – 1986. – p. 236
143. ТУ 5410-029-32957739-2007. Полицелл ПЦ (порошковая целлюлоза) [Текст], 2007. – 10 с.
144. ГОСТ Р 51953-2002. Крахмал и крахмалопродукты. Термины и определения [Текст]. - М.: Изд-во стандартов, 2004. – 12 с.
145. Новиков, Э. В. Перспективные направления использования соломы и тресты льна масличного [Электронный ресурс] / Э. В. Новиков, Е. М. Пучков, А. В. Безбабченко // Научный вестник Костром. гос. технол. ун-та (Научный вестник КГТУ). – 2014. – №2. – Режим доступа: <http://vestnik.kstu.edu.ru>.
146. Живетин, В. В. Лён и его комплексное использование [Текст]: учеб. пособ / В.В. Живетин, Л. Н. Гинзбург, О. М. Ольшанская. – Мю: Информ-знание, 2002. – 400 с.
147. Снопов, А. Н. Возрождение забытого продукта [Текст] / А Н. Снопов // Белорусская Нива. – 2012. – С. 3-7.
148. Русакова, И. В. Практические рекомендации по эффективному использованию пожнивных остатков (растительных остатков, побочной продукции, отходов растениеводства) в сельском хозяйстве: канд. биол. наук [Текст] / И. В. Русакова. – ГНУ ВНИИОУ Россельхозакадемии. – 2011. – 64 с.
149. Брюханова, Е.С. Проблемы утилизации мягких отходов древесины и отходов животноводства [Текст] / Е.С. Брюханова, Г.В. Ушаков, А.Г. Ушаков // Альтернативная энергетика и экология. – 2010. – № 5. – С. 71-82.



150. La Banque de données de l'Alimentation Animale. French feed database. Association Française de Zootechnie [Электронный ресурс] // AFZ, French Feed Database, 2011. – Режим доступа: <http://www.feedbase.com/>.
151. Mann, M.E. The feeding value of ammoniated flax straw, wheat straw and wheat chaff for beef cattle [Текст] / M. E. Mann, R. D. H. Cohen, J. A. Kernan et al. // Anim Feed Sci Technol. – 1988. – Vol. 21, №1. – P. 57-66.
152. Rebolé, A. Variation of chemical composition data of agricultural and forest fibrous by-products as determined by the two detergent systems of analysis [Текст] / A. Rebolé, P. Alvira, G. González // J Sci Food Agr. – 1989. – Vol. 48, № 2. – P. 141-153.
153. Никитин, Н. И. Химия древесины и целлюлозы [Текст] / Н. И. Никитин. – М.-Л., АН СССР, Институт высокомолекулярных соединений, 1962. – 711 с.
154. Баженов, С. Л. Полимерные композиционные материалы [Текст] / С. Л. Баженов, А. А. Берлин, А. А. Кульков, В. Г. Ошмян. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2010. – 352 с.
155. Василенко, А. Ю. Влияние методов смешения на структуру и свойства полимерных смесей на основе полиэтилена низкой плотности [Текст]: дис. ...канд. хим. наук: 02.00.06 / Василенко Антон Юрьевич. – Москва, 2010. – 220 с.
156. Современные технологии получения и переработки полимерных и композиционных материалов [Текст]: учебное пособие / В.Е. Галыгин, Г.С. Баронин, В.П. Таров, Д.О. Завражин. – Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. – 180 с.
157. Липатов, Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров [Текст] / Ю. С. Липатов. – М.: Химия, 1991. -259 с.
158. ГОСТ 10157-79. Аргон газообразный и жидкий. Технические условия [Текст]. - М.: ФГУП Стандартиформ, 2005. – 19 с.
159. ГОСТ 7730-89 Пленка целлюлозная. Технические условия [Текст]. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 32 с.
160. Helmut, D. Gel Chromatography, Gel Filtration, Gel Permeation, Molecular Sieves. A Laboratory Handbook [Текст] / D. Helmut. Berlin: Springer-Verlag, 1969. – 212 p.
161. Young, R. J. Introduction to Polymers / R.J. Young, P.A. Lovell, London: Chapman and Hall, 1991. – 443 p.
162. Теплофизические и реологические характеристики полимеров [Текст]: справочник / под общ. ред. Ю. С. Липатова. – Киев: Наукова думка, 1977. – 244 с.
163. ISO 1133-1:2011 Plastics - Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics - Part 1: Standard method [Текст]. – London, 2011.

164. Кулезнев, В. Н. Химия и физика полимеров [Текст] / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершневу. М.: КолосС, 2007. – 367 с.
165. Optov, V. A. Express-method of molecular-weight determination of polyolefins [Текст] / V. A. Optov, O.Yu. Sabsai, G. P. Belov et al. // Book of abstract. Russian Academy of Sciences. International olefin polymerization conference. Мopol. – 2004. – р. 185.
166. Дехант, И. Инфракрасная спектроскопия полимеров [Текст] / И. Дехант, Р. Данц, Б. Киммер, Р. Шмольке перевод с немецкого В. В. Архангельского, под ред. к.х.н. Э. Ф. Олейника. – М.: Химия, 1976. – 472 с.
167. Bower, D. I. The vibrational spectroscopy of polymers [Текст] / D.I. Bower, W.F. Maddams. – New York: Cambridge University Press, 1989. – 326 p.
168. Ishida, H. Characterization of Composite Materials [Текст] / Hatsuо Ishida. – New York: LLC, Momentum Press, 2010. – 277 p.
169. Zbinden, R. Infrared Spectroscopy of High Polymers [Текст] / R. Zbinden. - Academic Press, New York-London, 1964. - 264 p.
170. Seymour, R. B. Advances in Polyolefins: The World's Most Widely Used Polymers [Текст] / Raymond B. Seymour, Tai Cheng, eds. – New York: Springer Science, Buisness Media, 1987. - 553 p.
171. Bernstein, V. A. Differential scanning calorimetry of polymers: physics, chemistry, analysis, technology [Текст] / V. A. Bernstein, V. M. Egorov // New York: Ellis Horwood, 1994. – 646 p.
172. Godovsky, Yu. K. Thermophysical Properties of Polymers [Текст] / Yu. K. Godovsky, New York-Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1992. – 310 p.
173. Wunderlich, B. Thermal analysis [Текст] / B. Wunderlich. – New York: Academic Press, 1990. – 471 p.
174. Вассерман, А. М. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров [Текст] / А. М. Вассерман, А.Л. Коварский. – М.: Наука, 1986. – 245с.
175. Drescher, M. EPR Spectroscopy. Applications in Chemistry and Biology [Текст] / M. Drescher, G. Jeschke, eds., New York: Springer, 2012. – 247 p.
176. Zhou, X. Synergistic improvement of toughness of isotactic polypropylene: the introduction of high density polyethylene and annealing treatment [Текст] / X. Zhou, J.C. Feng, J. J. Yi, L. Wang // Materials & Design. – 2013. – №49. – P. 502-510.
177. Кузнецов, А.Н. Метод спинового зонда [Текст] / А. Н. Кузнецов. – М.: Наука, 1976. – 210 с.

178. Луканина, Ю. К. Термо- и фотоокисление биодеструктурируемых композиций на основе полиэтилена и природных наполнителей [Текст] / Ю. К. Луканина, Н. Н. Колесникова, А. В. Хватов и др. // Пластические массы. – 2007. – №5. – С. 40-41.
179. Шляпников, Ю. А. Антиокислительная стабилизация полимеров [Текст] / Ю. А. Шляпников, С. Г. Кирюшкин, А. П. Марьин. – М.: Химия, 1986. – 256 с.
180. DIN EN ISO 62:2008-05 Plastics - Determination of water absorption. [Текст]: German Standart, 2005. – 17 p.
181. Kwok, D. Y. Contact Angle Measurement and Contact Angle Interpretation / D. Y. Kwok, A. W. Neumann // Advances in Colloid and Interface Science. – 1999. – Vol. 81, №3. – P. 167-249.
182. ГОСТ 15139-69 Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы) [Текст]: М.: Издательство стандартов, 1969. – 17 с.
183. Han, J. H., Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites [Текст] / J. H. Han, W. J. Kissel, Je. A. Meyer, G. K. Harutun, eds. - New York, Marcel Dekker, 2003. – 576 p.
184. Perepechko, I.I. An introduction to polymer physics; translated from the Russian by Artavaz Beknazarov [Текст] / I. I. Perepechko. – М., Mir Publishers, 1981. – 266 p.
185. BS EN ISO 527-1:2012. Plastics. Determination of tensile properties. General principles. [Текст]: London: BSI, 2012. – 32 p.
186. BS EN ISO 527-3:1995/Cor 2:2001. Plastics - Determination of tensile properties - Part 3: Test conditions for films and sheets [Текст]: London: BSI, 2001. – 12 p.
187. ГОСТ 9.049-91. Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов [Текст]: М.: Изд-во стандартов, 1991. – 15с.
188. ISO EN 846:1997. Plastics. Evaluation of the action of microorganisms [Текст]: London: BSI, 1997. – 22 p.
189. Пехташева, Е. Л. Биоповреждения и защита непродовольственных товаров [Текст]: учебник для вузов /Е. Л. Пехташева; под ред. А. Н. Неверов. – М.: Мастерство, 2002. – 219 с.
190. Бабицкая, В. Г. Грибы – эффективные деструкторы лигноцеллюлозных субстратов: их морфологическая и физиолого-биохимическая характеристика [Текст] / В.Г. Бабицкая // Микология и фитопатология. – 1993. – Т.27 (№75). – С. 38-44.
191. Biodegradation & encyclopedia of microbiology [Текст] / W. B. Bollag, J. Dec, J.M. Bollag. In J. Lederberg, eds.) // New York: Academic. – 2000. - P.461-471.

192. Gu, J-D. Microbial degradation and deterioration of polymeric materials [Текст] / J-D. Gu, T. E. Ford, D. B. Mitton, R. Mitchell, // Corrosion Handbook / The Uhlig ed. / 2nd ed. New York: Wiley, 2000. – 439 p.
193. ГОСТ 9.060-75. Единая система защиты от коррозии и старения. Ткани. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разрушению [Текст]. - М.: Изд-во стандартов, 1975. – 11с.
194. Chang, D-H. Rheology and Processing of Polymeric Materials: Volume 2: Polymer Processing / D. H. Chang. – New York: Oxford University Press, Inc., 2007. – 608 p.
195. Migneault, S. Effect of fiber length on processing and properties of extruded wood-fiber/HDPE composites [Текст] / S. Migneault, A. Koubaa, F. Erchiqui et al. // Journal of Applied Polymer Science. – 2008. – Vol. 110, №2. - P. 1085-1092.
196. Yang, H. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis [Текст] / H. Yang, R. Yan, Hanping Chen, D. Ho Lee et al. // Fuel . – 2007. – Vol. 86, №12-13. – P. 1781-1788.
197. Carbohydrates as Organic Raw Materials [Текст] / ed. H. Van Bekkum. – New York: VCH. – 1994 – 260 p.
198. Brebu, M. Thermal degradation of keratin waste [Текст] / M. Brebu, I. Spiridon // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2011. – Vol. 91, №2. – P. 288-295.
199. Sjostrom, E. Wood chemistry: fundamentals and applications [Текст] / E. Sjostrom, - San Diego: Academic Press, 2nd Edition, 1993. – 225 p.
200. Niessen, Walter R. Combustion and Incineration Processes: Applications in Environmental Endeneering [Текст] / W. R. Niessen. - Boca Raton: CRC Press Taylor and Francis Group, LLC, 2010. – 768p.
201. O'Brien, R. D. Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications [Текст] / R. D. O'Brien, - Boca Raton: CRC Press, 2008. – 680 p.
202. Shujun, W. Preparation and Characterization of Compatible and Degradable Thermoplastic Starch/Polyethylene Film [Текст] / W. Shujun, Y. Jiugao, Y. Jinglin // J Polym Environm. - №14 (1) – 2006.
203. Delwiche, S. R. Examination of starch-water and cellulose-water interactions with near-infrared (NIR) diffuse reflectance spectroscopy [Текст] / S. R. Delwiche, R. E. Pitt, K. H. Norris // Starch. – 1991. – Vol. 43. – P. 415–422.
204. Fan, M. Chapter 3. Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres [Текст] // M. Fan, D. Dai, B. Huang // Fourier Transform - Materials Analysis / ed. S. M. Salih, - InTech, 2012. – 272 p.

205. Müller, G. Imaging of Lignin and Cellulose In Hardwood using Fourier Transform Infrared Microscopy – Comparison of two Methods [Текст] / G. Müller, A. Polle // *New Zeal J For Sci.* – 2009. – Vol. 39. – P. 225-231.
206. Faix, O. Classification of Lignins from Different Botanical Origins by FT-IR Spectroscopy [Текст] / O. Faix // *Holzforchung.* – 1991. – Vol. 45. - P. 21–27.
207. Tuomela, M. Biodegradation of lignin in a compost environment: a review [Текст] / M. Tuomela, M. Vikman, A. Hatakka, M. Itävaara // *Bioresource Technol.* – 2000. – Vol. 72, №2. – P.169–183.
208. Scheller, H. V. Hemicelluloses [Текст] / H. V. Scheller, P. Ulvskov // *Annu Rev Plant Biol.* – 2010. – Vol. 61. – P. 263-289.
209. Schwanninger, M. Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose [Текст] / M. Schwanninger, J. C. Rodrigues, H. Pereira, B. Hinterstoisser // *Vib. Spectrosc.* – 2004. – Vol. 36, №1. – P. 23–40.
210. Nelson, M. L. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in cellulose I and II. [Текст] / M. L. Nelson, R. T. O'Connor // *J Appl Polym Sci.* – 2003. – Vol.8, №3. – P. 1325-1341.
211. Barth, A. Infrared spectroscopy of proteins [Текст] / A. Barth // *BBA Bioenergetics.* – 2007. – Vol. 1767, №9. – P.1073–1101.
212. Schuster, E. On the safety of *Aspergillus niger*—a review [Текст] / E. Schuster, N. Dunn-Coleman, J. Frisvad, P. van Dijck // *Appl Microbiol Biot.* – 2002. – Vol. 59, №4–5. – P. 426–435.
213. Sperling, L. H. Introduction to physical polymer science [Текст] / L. H. Sperling. – New York: Wiley, 1986. – 880 p.
214. Li, J. Time-dependent Morphology of Polypropylene-Polyethylene Blends [Текст] / J. Li, R. A. Shanks, L. Yu. // *Chinese J Pol Sci.* – 2002. Vol. 20, №6. – P. 497-508.
215. Dikobe, D.G. Comparative study of the morphology and properties of PP/LLDPE/wood powder and MAPP/LLDPE/wood powder polymer blend composites [Текст] / D. G. Dikobe, A.S. Luyt // *Express Polym Lett.* – 2010. – Vol. 4, № 11. – P. 729-741.
216. Nourbakhsh, A. Effects of Filler Content and Compatibilizing Agents on Mechanical Behavior of the Particle-Reinforced Composites [Текст] / A. Nourbakhsh, A. Hosseinzadeh, F. Basiji // *J Polym Environ.* – 2011. – №19. – P. 908-911.
217. Terinte, N. Overview on native cellulose and microcrystalline cellulose I structure studied by x-ray diffraction (WAXD): comparison between measurement techniques [Текст] / N. Terinte, R. Ibbett, K. C. Schuster // *Lenzinger Berichte.* – 2011. – № 89. – P. 118-131.

218. Леднева, О. А. Исследование стойкости, релаксационных свойств и структуры смесей полиэтилена и полипропилена [Текст] / О. А. Леднева, С. Г. Карпова, Е. С. Попова, А. А. Попов // Пластические массы. – 1999. – № 4. – С. 24-26
219. Крыжановский, В. К. Производство изделий из полимерных материалов [Текст] / В. К. Крыжановский, М. Л. Кербер, В.В. Бурлов, А. Д. Паниматченко. – СПб: Профессия, 2008. – 464 с.
220. Ko, Y. C. Characterization of hydrophilic—hydrophobic polymeric surfaces by contact angle measurements [Текст] / Y. C Ko, B. D Ratner, A. S Hoffman // J Colloid Interf Sci. – 1981. – Vol. 82, №1. – P. 25-37.
221. Гуль, В. Е. Структура и механические свойства полимеров [Текст]: учеб. для хим. - технолог. вузов. — 4-е изд., перераб. и доп. / В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев. — М.: Издательство «Лабиринт», 1994. — 367 с.
222. Physical Properties of Polymers Handbook [Текст] / James E. Mark, eds. – Berlin: Springer Science & Business Media, 2007. – 1076 p.
223. Volynskii, A. L. Solvent Crazing of Polymers [Текст] / A. L. Volynskii, N. F. Bakeev // Amsterdam: Elsevier, 1995. – 410 p.
224. Béguin, P. The biological degradation of cellulose [Текст] / P. Béguin, J-P. Aubert // FEMS Microbiol Rev. – 1994. – Vol. 13, №1. – P. 25-58.
225. Kathiresan, K. Polyethene and Plastics-degrading microbes from the mangrove soil [Текст] / K. Kathiresan // Rev Biol Trop. – 2003. – Vol.51, №3. – P. 629-634.
226. Howard, R. J. The Mycota: A Comprehensive Treatise on Fungi in Experimental Systems as Basic and Applied Research [Текст] / R. J. Howard // Springer Science & Business Media, 2002. – 353 p.
227. Encyclopedia of Microbiology [Текст] / ed. Moselio Schaechter, London:Academic Press, 2009. – 4600 p.
228. Hanson, J. R. Chemistry of Fungi [Текст] / J. R. Hanson; Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008. – 221 p.
229. Медицинская микробиология, вирусология и иммунология [Текст]: в 2-х т. учебник / Под ред. В. В. Зверева, М. Н. Бойченко. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2010. – 445 с.