

На правах рукописи

ВАРЬЯН ИВЕТТА АРАМОВНА

**БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ И
ЭЛАСТОМЕРОВ**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

Научный руководитель: **Попов Анатолий Анатольевич**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Штильман Михаил Исаакович**
доктор химических наук, профессор кафедры биоматериалов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Наумова Юлия Анатольевна
доктор технических наук, профессор кафедры химии и технологии переработки эластомеров Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Защита состоится «__» _____ 2026 г. в __ ч. __ минут на заседании Диссертационного совета 24.1.038.1 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук по адресу: 119334, Москва, ул. Косыгина, д. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 38 и на вебсайте:

<https://biochemphysics.ru/ru/odissertacii/Диссертация%20Варьян%20Иветты%20Арамовны/>

Автореферат разослан «__» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета 24.1.038.01,
кандидат химических наук



Мазалецкая Лидия Ивановна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время важной экологической проблемой является постоянно увеличивающееся количество отходов синтетических полимерных материалов (ПМ) как на суше, так и на море. Распространение пластикового загрязнения коррелирует с невысокой ценой и долговечностью пластмасс, а также незаменимостью в данный момент этого материала в некоторых сферах, что определяет высокий уровень его использования человеком. Пластиковые отходы во всех формах вредны для природы и живых существ. Пластиковое загрязнение также вредит экономике – рыболовная сфера несет значительные убытки, строительство очистных сооружений и разработка способов переработки пластика требуют значительных финансовых вложений.

Отделение полимерных материалов от почвы или другого мусора является трудоемким и энергозатратным процессом, так что не всегда представляется возможным их использование во вторичной переработке. Радикальным решением проблемы использования полимерных материалов, является создание полимеров, способных после эксплуатации при соответствующих условиях подвергаться биodeградации с образованием нетоксичных для растений углекислого газа и воды. Способность полимеров разлагаться и усваиваться микроорганизмами зависит от ряда их характеристик. Наиболее важными являются химическая природа полимера, молекулярная масса, структура его молекул, разветвленность макроцепи (наличие и природа боковых групп), надмолекулярная структура.

Степень разработанности темы. Поскольку современный мир производит и употребляет все большее количество пластика, вопрос его переработки с каждым годом стоит все острее. Особое внимание уделено композитам на основе полиэтилена низкой плотности с добавлением природных наполнителей. Из недавних исследований в этом направлении показано, что разработка композитов на основе синтетических и природных наполнителей позволяет модифицировать структуру и свойства полимера так, что скорость его биоразложения в естественных условиях значительно возрастает. Также показано, что введение добавок натурального каучука в полимерную матрицу делает композит более восприимчивым к таким агентам разложения, как влага, агрессивные химические вещества, окислители и продукты метаболизма почвенных микроорганизмов. Количество научных работ, посвящённых изучению этого материала и опубликованных к настоящему моменту, невелико.

Цель исследования. Установить характер влияния состава и структуры композиций на основе полиэтилена низкой плотности и натурального каучука на их свойства и способность к биodeградации.

Задачи исследования:

- Разработка технологии и рецептуры получения биоразлагаемых композиционных материалов на основе полиэтилена низкой плотности и натурального каучука с требуемыми эксплуатационными свойствами, включая прочность;
- Выявление закономерностей влияния натурального каучука на физические, химические и механические свойства композиций различного состава;
- Изучение роли воды в процессе изменения структуры композиционных материалов на основе полиэтилена низкой плотности с добавлением натурального каучука, способствующих интенсификации процесса биodeградации в почвенном грунте;

– Исследование способности разработанных материалов к биодеструкции под влиянием различных физических, химических и биохимических воздействий в лабораторных условиях;

– Анализ процесса биodeградации с использованием различных физико-химических методов (инфракрасная спектроскопия (ИК), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термогравиметрический анализ (ТГА)), а также по изменению молекулярной массы (Мм) и молекулярно-массового распределения (ММр) полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) в композитах с различным содержанием натурального каучука (НК).

Научная новизна работы:

1. Детально проведено исследование влияния добавок натурального каучука на структуру и свойства композиционных материалов на основе полиэтилена низкой плотности, включая морфологические характеристики, механические параметры и способность к биоразложению.

2. Впервые на количественном уровне исследованы полимерные композиции на основе полиэтилена низкой плотности и натурального каучука, сочетающие удовлетворительные эксплуатационные свойства с выраженной способностью к биodeградации, подтверждённой длительными (пятилетними) испытаниями в почвенной среде.

3. Установлены закономерности формирования фазовой структуры композиций ПЭНП/НК в зависимости от состава компонентов. Показано, что при содержании каучука до 20 % он образует дисперсную фазу в полиэтиленовой матрице, а при 30 % и выше происходит переход к взаимопроникающей морфологии типа «сетка в сетке».

4. Выявлена роль фазовой структуры в формировании эксплуатационных свойств композиций. Оптимальное сочетание механических характеристик и способности к биоразложению достигается при содержании натурального каучука 40–50 мас. %, при котором обеспечивается баланс прочности, водопоглощения и скорости деградации.

5. Показано комплексное влияние натурального каучука на полиэтиленовую матрицу композиции, приводящее к активации процессов биоразложения и сопровождающееся значительным снижением молекулярной массы и образованием функциональных групп окисления.

6. Установлено, что натуральный каучук играет катализирующую роль в иницировании окислительной и биодеструкции полиэтиленовой матрицы. Показано, что деструкция НК в первые два года экспонирования сопровождается активным окислением полиолефиновой фазы и формированием кислород- и азотсодержащих функциональных групп, определяющих дальнейшее биоразложение.

7. Проанализировано влияние физических, химических и микробиологических факторов на механизм и скорость деградации композиций ПЭНП/НК различного состава в условиях почвенного грунта. Установлено, что увеличение содержания натурального каучука приводит к активации процессов окисления и биоразложения за счёт перестройки морфологии и повышения гидрофильности.

8. Предложен механизм деградации композиций ПЭНП/НК, учитывающий последовательность стадий — от разрушения каучуковой фазы до иницирования окисления полиэтиленовой матрицы и последующей биоминерализации под действием микробиоты.

9. Проведена количественная оценка степени деструкции полиэтилена по данным гель-проникающей хроматографии и измерению изменения толщины образцов. Показано, что доля деструктированного полиэтилена в композиции состава ПЭНП/НК 50/50 составляет около 38 %, что отражает реальную степень биоразложения материала.

10. Выявлен и объяснён эффект сохранения макроцелостности образцов при глубокой биодеструкции за счёт формирования гифовой сетки микромицетов. Показано, что такой механизм разрушения предотвращает образование микропластика и обеспечивает переход к стадии полной биоминерализации полимерной матрицы.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость выполненного диссертационного исследования заключается в расширении научных представлений о механизмах биоразложения полиолефиновых композиций, модифицированных натуральным каучуком, а также в выявлении фундаментальных закономерностей, определяющих взаимосвязь между структурой, составом и свойствами таких материалов.

Впервые на систематическом уровне показано, что формирование взаимопроникающей микроструктуры типа «сетка в сетке» при содержании натурального каучука порядка 30 масс.% и выше инициирует не только ускоренную деструкцию самого каучука, но и полиэтиленовой матрицы. Это положение вносит вклад в развитие представлений о роли фазовой морфологии и межфазного взаимодействия в процессах биодеструкции полимеров. Полученные данные подтверждают, что структура межфазных границ и уровень их гидрофильности могут быть целенаправленно использованы как управляемый параметр для регулирования скорости биоразложения композитов.

Дополнительную теоретическую ценность представляет выявление корреляций между изменениями молекулярной массы полиэтилена и морфологическими признаками композиций при различном содержании НК, что позволяет использовать молекулярно-массовые характеристики в качестве индикаторов прогрессирующей биодеструкции. Это уточняет существующие модели биодеградации полиэтиленов и создает предпосылки для прогностического моделирования поведения полимерных материалов в природных условиях.

Результаты проведённого комплексного анализа морфологии, механических свойств, водопоглощения и химических преобразований в процессе деградации позволяют углубить понимание влияния биоразлагаемых наполнителей на эволюцию свойств полимерных систем в динамике. Развитие данного подхода позволило рассмотреть совместное действие физических, химических и биологических факторов деструкции, проявляющихся как в релаксации полиэтиленовой матрицы, так и в инициировании окислительной и биодеструкции под воздействием натурального каучука. Установлено, что каучук играет катализирующую роль в этих процессах, усиливая разрыв макромолекул полиэтилена и формирование кислородсодержащих функциональных групп.

Разработанный подход к количественной оценке степени биодеструкции по изменению молекулярно-массовых характеристик и толщины пленочных образцов позволил определить долю деструктированного полиэтилена (около 38%) и предложить использование этих параметров в качестве диагностических критериев стадий деградации. Особый интерес представляет обнаруженный эффект сохранения макроцелостности образцов без образования микропластика за счёт формирования микробных гифовых

структур, что уточняет современные модели биodeградации и процессов минерализации полимеров.

Полученные результаты вносят вклад в развитие теории физико-химии высокомолекулярных соединений и создают основу для дальнейших исследований в области проектирования биоразлагаемых полиолефиновых композиций.

Практическая значимость диссертационного исследования определяется разработкой эффективных рецептур и технологии получения биоразлагаемых композиционных материалов на основе полиэтилена низкой плотности и натурального каучука, обладающих сочетанием удовлетворительных эксплуатационных характеристик и повышенной способностью к биодеструкции в природных условиях.

Разработанные композиции демонстрируют целенаправленно регулируемую скорость разложения в почвенной среде за счёт изменения массового соотношения ПЭНП и НК. Установленная катализирующая роль натурального каучука в инициировании окислительной и биодеструкции полиэтиленовой матрицы открывает возможность управления скоростью биоразложения без применения дополнительных модификаторов и добавок.

Длительные (пятилетние) испытания подтвердили устойчивость свойств и воспроизводимость процессов биодеструкции, что позволяет прогнозировать сроки утилизации материалов и гарантировать экологическую безопасность их разложения. Биodeградация разработанных композиций не сопровождается образованием микропластика, а разрушение протекает с сохранением макроцелостности образцов и последующей полной минерализацией, что подтверждает их соответствие современным экологическим требованиям.

Показано, что при содержании натурального каучука 40–50 масс.% достигается наилучшее сочетание физико-механических характеристик, водопоглощения и скорости биодеструкции, обеспечивающее экологически безопасное разрушение материала без остаточных фрагментов. Такие композиции могут быть использованы для производства упаковочных и фасовочных материалов с ограниченным сроком службы, изделий для агропромышленного и бытового назначения, а также санитарно-гигиенических и медицинских материалов, требующих утилизации без вреда для окружающей среды.

Использование натурального наполнителя позволяет снизить себестоимость производства без существенной потери прочностных характеристик и без необходимости внедрения сложных модифицирующих добавок, что делает предложенные решения технологически и экономически привлекательными для промышленного внедрения.

Разработанные методики контроля биодеструкции с применением ИК-Фурье-спектроскопии, гель-проникающей хроматографии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа, а также оптической и электронной микроскопии позволяют не только оценивать степень деградации, но и прогнозировать её стадии, определять скорость разрушения и степень минерализации материала. Комплекс этих методик может использоваться при проведении НИОКР, сертификационных испытаний и разработке новых экологически безопасных полимерных композиций.

Результаты исследования могут быть внедрены в практику производственных организаций, занимающихся выпуском упаковочных и санитарно-гигиенических материалов, в научно-исследовательских институтах, разрабатывающих новые виды

полимерных композитов, а также в образовательном процессе при подготовке специалистов в области химии полимеров, материаловедения и экологии.

Методология и методы исследования. В работе использовался метод оптической, импульсной, акустической, атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии. Метод гель-проникающей хроматографии, метод инфракрасной спектроскопии с использованием ИК-Фурье спектрометра, дифференциально сканирующая калориметрия. Электронный парамагнитный резонанс и метод термогравиметрии. Так же в работе оценивали степень водопоглощения пленок, гидрофильность поверхности образцов, определение прочностных свойств пленочных материалов на растяжении и биодеструкцию образцов в лабораторном почвенном грунте.

Положения, выносимые на защиту:

1. Рецептура и технологические параметры получения композитов на основе ПЭНП-НК, приводящие к образованию системы «сетка в сетке» с максимальной термодинамической устойчивостью;
2. Установлены закономерности влияния содержания натурального каучука, показано, что при большем содержании натурального каучука в матрице полиэтилена происходит улучшение физико-химических параметров, приемлемые физико-механические показатели за счет формирования взаимопроникающей структуры «сетка в сетке»;
3. Увеличение доли каучука в композициях ведет к значительному росту площади поверхности границ раздела фаз, приводя к прониканию воды, что обеспечивает более эффективное биоразложение;
4. Сроки биологической деструкции композиций, в зависимости от содержания натурального каучука, где при большем содержании натурального каучука в матрице полиэтилена происходит уменьшение массы образцов;
5. Влияние содержания каучука в композиции на биodeградацию. Оценка биodeградации по изменению молекулярной массы и молекулярно-массового распределения в процессе почвенных испытаний смесевых материалов.

Личный вклад автора. Авторский вклад состоял в постановке и формулировании цели и задач работы, планировании, проведении эксперимента, анализе и интерпретации полученных экспериментальных результатов, систематизации, оформлении полученных данных и подготовке к публикации научных статей и диссертационной работы, представлении результатов на конференциях.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов, полученных в работе, определяется надежностью и апробированностью экспериментальных методик, применением комплекса современных методов исследования, воспроизводимостью экспериментальных данных. Статистическую оценку погрешностей оценивали по критическому значению распределения Стьюдента. Полученные результаты согласовывались с литературными данными.

Апробация результатов.

Результаты диссертации были представлены на:

Пятом междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». (Москва, 2019); VIII Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». (Москва, 2019); IV Всероссийской школе молодых ученых «Физикохимия полимеров и процессов их

переработки». (Иваново, 2019); Восьмой Всероссийской Каргинской конференции. (Москва, 2020); Международной конференции «Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии». (Томск, 2021); XXVI Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием). (Нижний Новгород, 2023); XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера, посвященная 85-летию со дня рождения профессора А. В. Кравцова. (Томск, 2023); ASAM – 8. The 8th Asian Symposium on Advanced Materials. (Новосибирск, 2023); XXIV Ежегодной молодежной конференции с международным участием ИБХФ РАН – вузы «Биохимическая физика». (Москва, 2024); Девятой Всероссийской Каргинской Конференции «Полимеры — 2024». (Москва, 2024); XXVI Ежегодной научной конференции «ПОЛИМЕРЫ – 2025». (Москва, 2025); XXVIII Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием). (Нижний Новгород, 2025); XXI Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». (Нальчик, 2025).

Публикации. По материалам диссертационного исследования опубликовано 36 печатных работ, включающих 5 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, 18 статей в журналах, индексируемых в базе Scopus, и тезисы 13 докладов в сборниках трудов научных конференций, входящих в базу РИНЦ.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 145 страницах, содержит 24 рисунка, 16 таблиц. Работа состоит из введения, трех глав (обзор литературы, материалы и методы, результаты и обсуждение), заключения, основных результатов и выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы, включающего 327 источников.

Сокращения, принятые в работе. ПМ – полимерные материалы; НК – натуральный каучук; ПЭ – полиэтилен; ПЭНП – полиэтилен низкой плотности; ПЭВП – полиэтилен высокой плотности; ИК – инфракрасный; ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия; ЭПР – электронный парамагнитный резонанс; ТГА – термогравиметрический анализ; АСМ – атомно-силовая микроскопия; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; ГПХ – гель-проникающая хроматография.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, степень ее разработанности, сформулированы цель и основные задачи работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость и положения, выносимые на защиту.

ГЛАВА 1. Обзор литературы. Проведен анализ литературы в области биоразлагаемых полимерных материалов, факторов, обуславливающих биоразложение, а также подходов к контролю кинетики биodeградации полимерных материалов и композитов на основе полиэтилена.

В работе обобщены ключевые факторы, которые определяют скорость биodeградации полимеров. Подробно рассмотрены особенности процессов получения биоразлагаемых композитов, а также преимущества и недостатки различных наполнителей, применяемых для получения биоразлагаемых полимерных материалов на основе полиэтилена низкой плотности. Проанализированы теоретические основы, ключевые тенденции и специфика подходов к исследованию биodeградации полимерных композитов. Большое внимание уделено рассмотрению натурального каучука в качестве добавки,

которая позволяет модифицировать структуру ПЭНП так, что становится возможным зафиксировать биоразложение за 5 лет.

ГЛАВА 2. Материалы и методы. Описаны материалы и методы исследования. Основными объектами в работе были пленочные материалы на основе ПЭНП с различным содержанием НК, для изготовления которых использовался ПЭНП марки 15803- 020 (ОАО "Нефтехимсевилен", Казань, Россия), плотность $0,9190 \pm 0,002 \text{ г/см}^3$ и НК марки SVR 3L (Dong Hoaі, Вьетнам), плотность $0,92 \pm 0,002 \text{ г/см}^3$.

Приготовление композиций ПЭНП/НК. Композиции ПЭНП, содержащие 10, 20, 30, 40 и 50 масс. % НК готовили на лабораторном роторном смесителе типа Brabender. Процесс смешивания проводили при температуре 140°C в атмосфере аргона. При частоте вращения ротора 15 об/мин измельченный каучук загружали в смесительную камеру. Через 2 минуты добавляли полиэтиленовые гранулы, скорость вращения валков увеличивали до 45 об/мин и перемешивание продолжали в течение 10 мин. После смешивания полученные композиции извлекали из смесительной камеры и охлаждали до комнатной температуры. Пленочные образцы получали путем прессования на лабораторном гидравлическом прессе с электронным блоком для нагрева пластин при температуре 140°C и давлении 60 кгс/см^2 на целлофановой подложке. Продолжительность прессования составляла 2 минуты, затем полученные образцы быстро охлаждали в воде при температуре 24°C . Толщина полученных образцов составляла $170 \pm 10 \text{ мкм}$.

Методы исследования:

- Определение степени равномерности распределения фазы натурального каучука в полиэтиленовой матрице проводилось методом оптической микроскопии с использованием оптических микроскопов Olympus BX43 и Axio Imager Z2m, Carl Zeiss в проходящем и отраженном свете, а также с помощью методов импульсной акустической микроскопии и атомно-силовой микроскопии;

- Морфология поверхности образцов, а также сколы для анализа поперечного профиля образцов оценивались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA3;

- Оценка степени развития микромицетов на поверхности образцов проводилась методом оптической микроскопии с использованием оптического микроскопа Axio Imager Z2m, Carl Zeiss в проходящем свете при увеличении $\times 200$;

- Степень водопоглощения пленок исследовали в дистиллированной воде при $30 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 55 дней в соответствии с DIN EN ISO 62:2008-05 на стандартной установке. Гидрофильность поверхности образцов оценивалась методом измерения контактного угла дистиллированной воды с использованием программы Altami Studio 3.4, с помощью оптического микроскопа M9 № 63649;

- Определение прочностных свойств пленочных материалов на растяжении проводили с использованием машины для испытания на растяжение GPUG5 DLC-0,5 DVT Devotrans в соответствии с ГОСТ 270-75;

- Биодеструкция образцов оценивалась на основании почвенного теста с использованием восстановленного грунта, приготовленного в соответствии с ГОСТ 9.060 при постоянных: влажности $60 \pm 5\%$, температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$, pH 6,8. Пленочные образцы вертикально погружались в центр объема почвенного грунта и выдерживали в течение 6, 12, 17, 24, 31, 42, 52 и 60 месяцев;

- Молекулярно-массовое распределение в образцах контролировалось методом гель-проникающей хроматографии с использованием хроматографа Agilent PL-GPC 220;
- Химическая структура образцов контролировалась методом инфракрасной спектроскопии с использованием ИК-Фурье спектрометра Perkin Elmer Spectrum;
- Надмолекулярная структура образцов оценивалась методами дифференциальной сканирующей калориметрии на калориметре DSC 214 Polyma NETZSCH, электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на автоматизированном спектрометре ЭПР-В, с использованием спинового зонда – нитроксильного радикала «ТЕМПО» и термогравиметрии с использованием прибора синхронного термического анализа TGA/DSC3+ Mettler Toledo.

ГЛАВА 3. Результаты и обсуждение

3.1. Исследование основных свойств композитов

Анализ морфологии и структуры систем ПЭНП/НК показал, что каучук имеет характерные особенности распределения в матрице ПЭНП. Натуральный каучук – биополимер, представляет собой на 91–96 % стереорегулярный цис-полиизопрен. В состав натурального каучука входят вещества не каучуковой природы, относящиеся к разнообразным классам химических соединений: белки и продукты их разложения, соли жирных кислот и целый ряд органических и неорганических солей (Таблица 1).

Таблица 1 – Состав натурального каучука

Компонент	%
Каучук	91,0 – 96,0
Белки	2,18 – 3,50
Зола	0,20 – 0,85
Ацетоновый экстракт	1,50 – 4,00
Сахара	0,28 – 0,30
Водный экстракт	0,3 – 0,85
Влага	0,3 – 1,2

Молекулы белка или их фрагменты, ковалентно связанные с полиизопреном, ассоциируются с формированием белково-полиизопренового комплекса. Свободные белковые фрагменты играют роль активного наполнителя. Анализ морфологии и структуры систем ПЭНП/НК показал, что каучук имеет характерные особенности распределения в матрице ПЭНП. На Рисунке 1 показаны микрофотографии поверхности исходных образцов при увеличении в 200 раз.

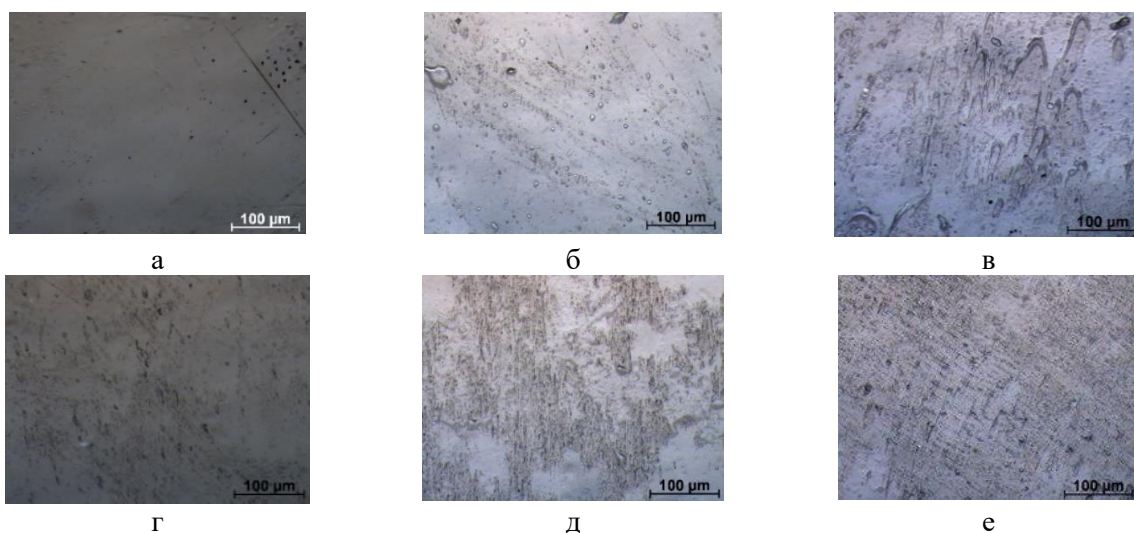


Рисунок 1 – Микрофотографии исходных образцов, где содержание ПЭНП/НК составляло: 100/0 (а), 90/10 (б), 80/20 (в), 70/30 (г), 60/40 (д), 50/50 (е).

При низких концентрациях, независимо от качества и продолжительности перемешивания, каучук образует крупные частицы в матрице ПЭНП, при этом с увеличением концентрации НК средний размер таких включений уменьшается, достигая минимума при концентрации ПЭНП/НК 50/50. Также следует отметить характерное изменение микрорельефа поверхности и большую степень его развития с ростом концентрации НК.

Так при концентрации НК 10% размер включений колеблется от 6 до 48 мкм, наиболее часто встречаются включения 10-14 мкм, большинство включений имеют шарообразную или округлую форму. С ростом концентрации НК до 20% максимальный размер округлых включений снижается до 15 мкм, появляются вытянутые тонкие включения, напоминающие прожилки длиной до 18-24 мкм и шириной до 5-7 мкм. При достижении концентрации НК 50% форма и структура включений становится трудно идентифицируема, так как появляется сложный рисунок взаимосвязанных прожилок. Некоторые элементы такой сетчатой структуры достигают в длину 40-44 мкм и 5-7 мкм в ширину, причем многие из них связываются между собой поперечно, а также имеют утолщения на концах, напоминая взаимосвязанные округлые включения каучука размером 7-14 мкм. Подобные изменения следует относить к формированию взаимопроникающей системы ПЭНП и НК по типу «сетка в сетке» при содержании НК более 20%.

СЭМ снимки сколов для анализа поперечного профиля исходных пленок ПЭНП/НК представлены на Рисунке 2. Срез пленочных образцов ПЭНП (Рисунок 2а) демонстрирует равномерную структуру с рельефом в зоне скола. При введении 10 массовых % НК, на сколе становятся хорошо заметны крупные включения НК (Рисунок 2б) разнообразной формы, включая вытянутые продолговатые включения в поперечнике. Однако, при достижении концентрации НК в 50 массовых % (Рисунок 2в) хорошо заметно, что рельеф ПЭНП снова хорошо различим, при этом следует отметить наличие частиц НК наименьшего размера и наибольшей частоты распределения. Данные срезы полностью согласуются с концепцией взаимопроникающей системы ПЭНП и НК по типу «сетка в сетке».

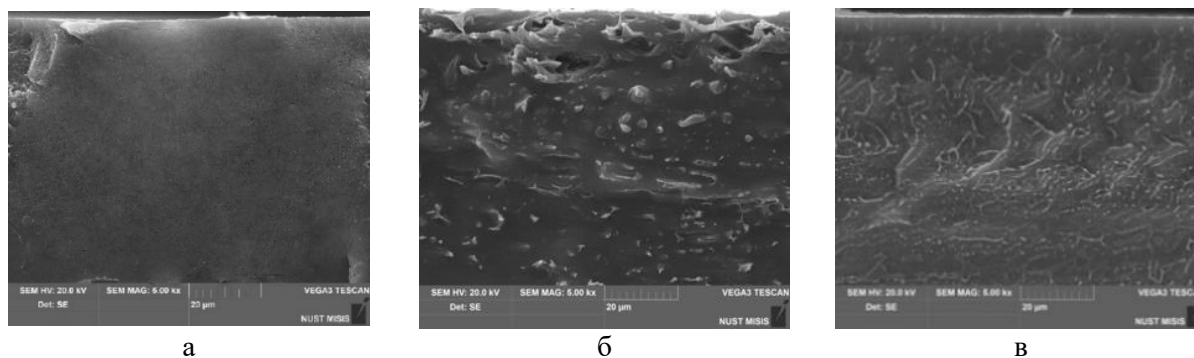


Рисунок 2 – СЭМ фотографии поперечных сколов исходных образцов, где содержание ПЭНП/НК составляло: 100/0 (а), 90/10 (б), 50/50 (в)

Увеличение площади раздела компонентов приводит к росту неравновесности системы. Кроме того, как показано в исследованиях школы С.Н. Журкова [1-2] на поверхности полимеров всегда имеется определенная доля перенапряженных связей, зависящая от способа приготовления образцов. При закалке образцов их доля выше. Система «сетка в сетке» приводит к формированию большей площади границы фаз, в частности существенной площади поверхности ПЭНП и, как следствие, определенной доли перенапряженных связей макромолекул. Как известно из работ [3-4] перенапряженные

связи обладают повышенной реакционной способностью в деструктивных процессах, включая окислительные реакции.

Добавление НК оказало существенное влияние на важнейшие эксплуатационные характеристики матрицы ПЭНП, среди которых: деформационно-прочностные характеристики, гидрофильность поверхности, способность к водопоглощению, и, как следствие, на скорость биodeградации всей системы.

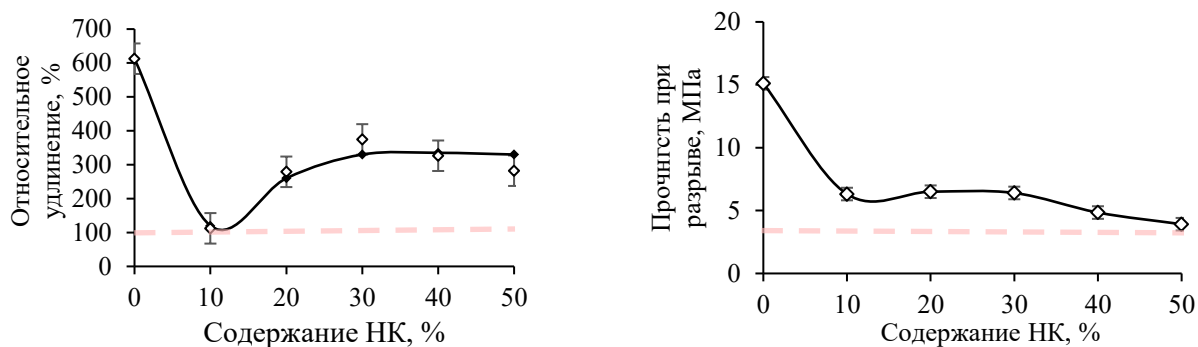


Рисунок 3 – Физико-механические характеристики исходных образцов ПЭНП и ПЭНП/НК с содержанием НК 10,20,30,40 и 50 масс. %

Было установлено, что, несмотря на высокие эластические свойства каучука, его добавление в матрицу ПЭНП приводит к снижению прочности на 50-74% и к снижению относительного удлинения на 45-80%. Более того, относительное удлинение изменяется нелинейно, достигая экстремума при концентрации 90/10 (Рисунок 3). Однако, все значения деформационно-прочностных характеристик являются хорошими и удовлетворительными в сравнении со значениями для дисперсных наполнителей, известных из литературы.

Начальной стадией биodeградации полимера является прикрепление (адсорбция) микроорганизмов к поверхности полимера. Важной задачей является гидрофилизация поверхности гидрофобного ПЭНП, которая может быть решена за счет введения НК. Установлено, что угол смачивания уменьшается на 35 % по мере увеличения концентрации НК, обеспечивая более высокую гидрофильность поверхности композита (Рисунок 4, 5, 6). Это обусловлено наличием в НК природных составляющих (таблица 1).

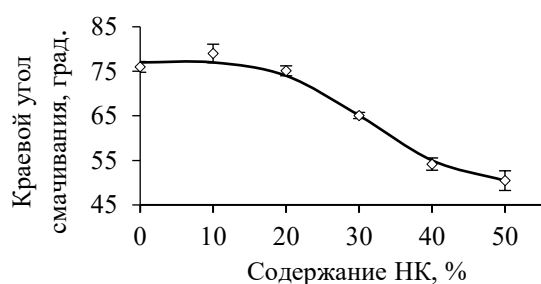


Рисунок 4 – Изменение краевого угла смачивания в зависимости от содержания НК, град.

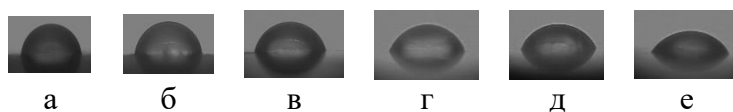


Рисунок 5 – Результаты измерения угла контакта образцов: ПЭНП 100 (а), ПЭНП/НК 90/10 (б), ПЭНП/НК 80/20 (в), ПЭНП/НК 70/30 (г), ПЭНП/НК 60/40 (д), ПЭНП/НК 50/50 (е)

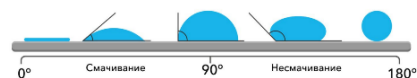


Рисунок 6 – Схема измерения гидрофильности и гидрофобности поверхности

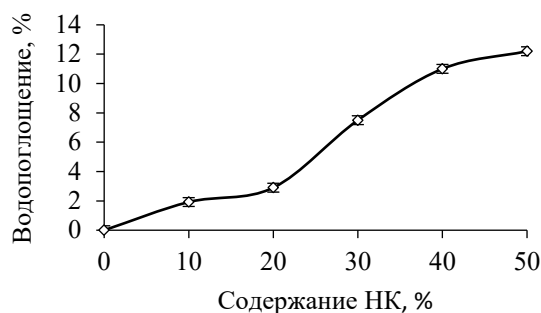


Рисунок 7 – Равновесное водопоглощение ПЭНП/НК (в течение 55 дней).

Исследование водопоглощения системами ПЭНП/НК представляет интерес в связи с тем, что диффузия воды в объем образца является одним из ключевых факторов, определяющих скорость деструкции материала в окружающей среде, за счет влияния на возможность проникновения воды и деструкторов в объем образцов. Равновесное водопоглощение систем ПЭНП/НК в течение 55 дней (Рисунок 7) демонстрирует, что образец ПЭНП не способен поглощать воду, в то время как введение даже 10% НК обеспечивает рост водопоглощения до 2%, возрастая пропорционально содержанию НК, достигая максимума в 12% при концентрации 50% НК. Прежде всего, это обусловлено водопоглощающей способностью НК, после выдержки в воде в течение 55 дней величина водопоглощения НК составляет 78%. Способность натурального каучука поглощать воду связана с наличием у него глобулярной структуры и некаучуковых составных частей (белков, смол, минеральных веществ), которые образуют оболочки глобул, что создает благоприятные условия для диффузии влаги. Диффундируя в объем образца, вода оказывает расклинивающее действие, деформируя и разрушая материал, повышается доступность как для деструкторов (кислот, ферментов и др.), так и для микроорганизмов.

3.2. Исследование способности к биодegradации

Визуальная оценка композитов ПЭНП/НК после выдержки в почвенном грунте в течение 5 лет показала, что на всех образцах видны изменения внешнего вида. Однако, образцы ПЭНП/НК с содержанием НК 40 и 50 % подверглись наибольшему изменению внешнего вида: потемнению, формированию включений, пятен, мелких сквозных отверстий (Рисунок 8).

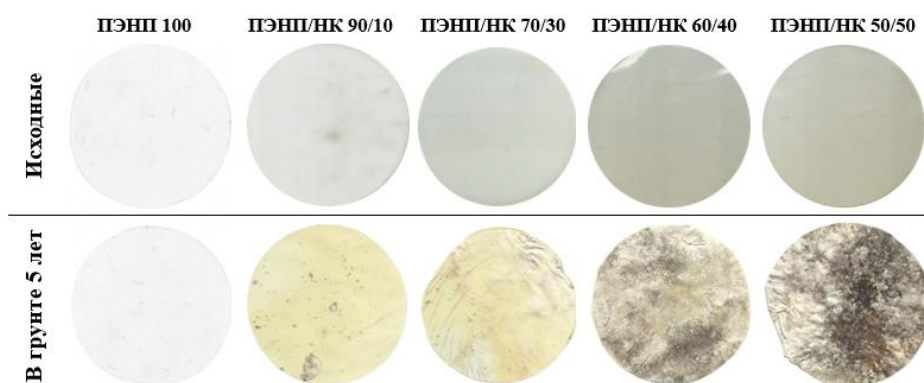


Рисунок 8 – Фотографии образцов ПЭНП и композиции ПЭНП/НК исходные и после экспонирования в лабораторном почвенном грунте в течение 5 лет

Темные пятна и окрашивание – результат воздействия почвенных микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности на образцы ПЭНП/НК, которые практически отсутствуют на ПЭНП. На Рисунке 9 представлены микрофотографии образца ПЭНП/НК

50/50 исходного, а также после 17, 24 и 60 месяцев экспонирования в почвенном грунте. Хорошо видно, что после 17 месяцев экспонирования отмечаются значительное биообрастание и эрозия, которые приводят к формированию сквозных отверстий в образце к 24 месяцу экспонирования и активному развитию мицелия после выдержки в течение 60 месяцев в почвенном грунте.

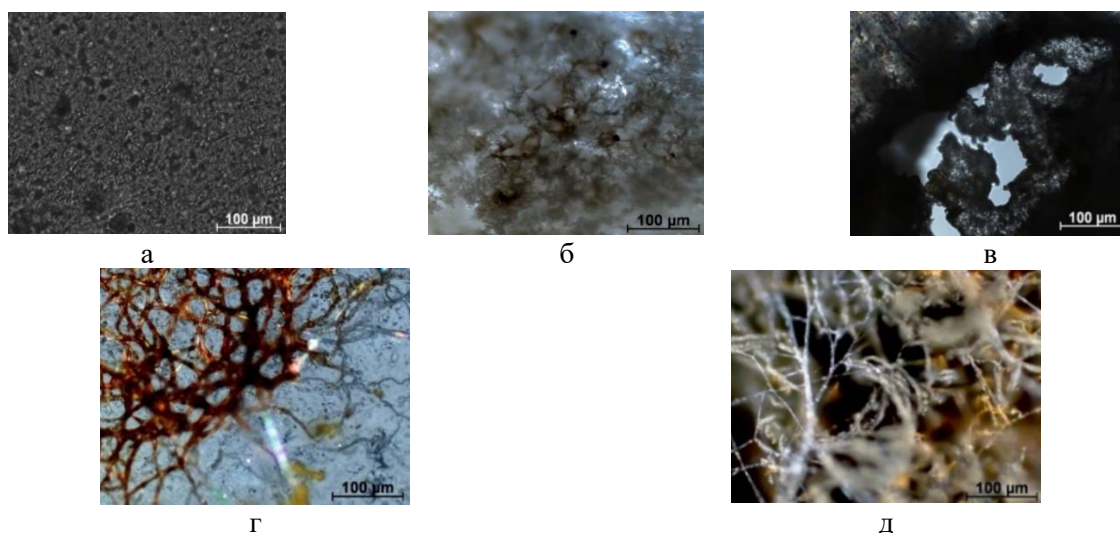


Рисунок 9 – Микрофотографии образцов ПЭНП/НК 50/50 после экспонирования в лабораторном почвенном грунте, где: исходный образец (а); после 17 месяцев выдержки в почвенном грунте (б); после 24 месяцев выдержки в почвенном грунте (в); после 60 месяцев выдержки в почвенном грунте (г, д). Проходящий свет, увеличение x200.

Анализ потери массы образцов позволил установить, что образцы ПЭНП не теряли массу при выдержке в почвенном грунте в течение 5 лет (Рисунок 10).

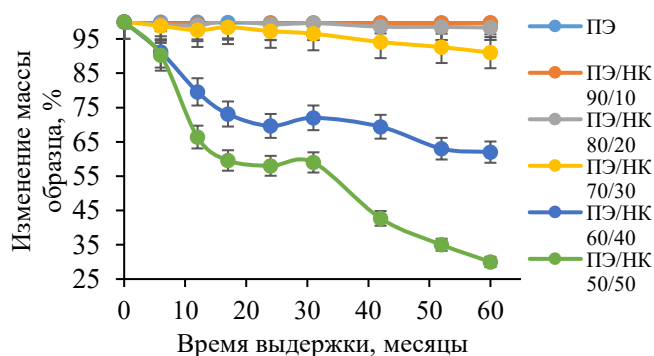


Рисунок 10 – Кривые потери массы образцами ПЭНП и ПЭНП/НК после выдержки в лабораторном почвенном грунте в течение 60 месяцев.

Схожая динамика отмечалась для образцов ПЭНП/НК 60/40, для которого была отмечена потеря массы 38% за 60 месяцев. Зафиксированный процесс потери массы следует характеризовать, как интегральный процесс, который включает биодеструкцию и убыль НК, прибыль микромицетов и убыль низкомолекулярной составляющей ПЭНП, образующейся в результате его биодеструкции и адаптацией микроорганизмами.

Следует отметить утоньшение образцов с содержанием НК более 20% (Рисунок 11). Так, толщина исходного образца ПЭНП/НК 50/50 составляла 180 мкм, а после выдержки в

Схожая динамика потери массы наблюдалась у образцов ПЭНП/НК с содержанием НК 10% и 20%. Однако, по мере увеличения доли НК в образцах выше 20% и формирования взаимопроникающей структуры ПЭНП и НК характер изменения массы в почвенном грунте начинает меняться. Наибольшая потеря массы наблюдается для образцов ПЭНП/НК 50/50, для которого была отмечена потеря массы 70% за 60

почвенном грунте в течение 5 лет – 80 мкм. Это свидетельствует о расходовании как НК, так и ПЭНП при сохранении целостности всех образцов (Рисунок 8). Предположение о расходовании ПЭНП, подвергшегося более интенсивному окислению при контакте с окружающей средой, согласуется с изменениями в надмолекулярной структуре, обнаруженными методом ДСК. Таким образом, после почвы остается 44,5 г ПЭНП из 100 г исходного образца 50/50, где было 50 г ПЭНП.

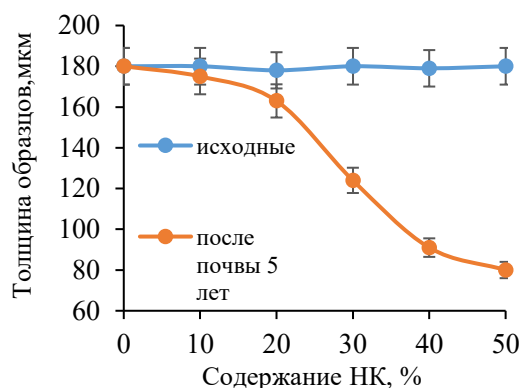


Рисунок 11 – Толщина исходных образцов ПЭНП и композиций ПЭНП/НК и после выдержки в почвенном грунте в течение 5 лет

В этих 44,5 г находится 13,3 г низкомолекулярного олигомера. Поэтому останется еще 31,2 г ПЭНП, значительно окисленного и составляющего 62 % от исходной массы полиэтилена (важно отметить, что это завышенное значение, реально данное значение, видимо ближе или даже меньше 50 % от исходного).

Контроль изменений химического состава композитов в процессе их деструкции в почве проводили с использованием метода Фурье-ИК – спектроскопии в проходящем свете. Для всех образцов ПЭНП/НК наблюдалась схожая картина (Рисунок 12). В спектрах исходного образца ПЭНП/НК присутствуют полосы поглощения, характеристические для НК: 836 см^{-1} , относящаяся к внеплоскостному деформационному колебанию C-H в составе группы $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$, а также полоса 1663 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям $\text{C}=\text{C}$ групп каучука. Было установлено, что интенсивность этих полос растет пропорционально содержанию НК в образце. Через 24 месяца выдержки в почвенном грунте полностью исчезают полосы, принадлежащие макромолекулам каучука 836 и 1663 см^{-1} . Однако, появляются новые полосы поглощения в областях $3600\text{-}3000$, $1770\text{-}1500$ и $1200\text{-}900\text{ см}^{-1}$, обусловленные появлением в структуре композитов функциональных кислородсодержащих групп (гидроксильных и карбонильных), а также накопления азотсодержащих групп в результате биообращения в объеме образцов.

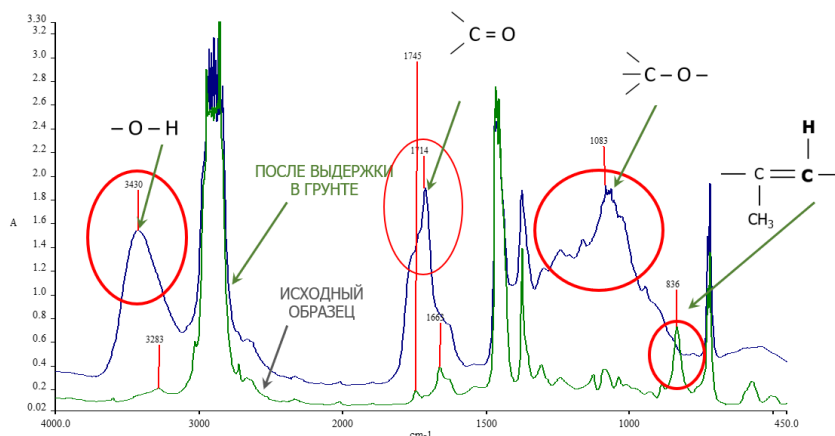


Рисунок 12 – ИК-спектры образцов ПЭНП/НК 70/30 в проходящем свете после экспонирования в лабораторном почвенном грунте, где: исходный (зеленый), после экспонирования в почве в течение 24 месяцев в лабораторном почвенном грунте (синий).

На рисунке 13 показаны ИК-спектры образцов композитов с разным содержанием НК после экспонирования в почве в течение 24 месяцев (область $1800\text{--}1500\text{ см}^{-1}$).

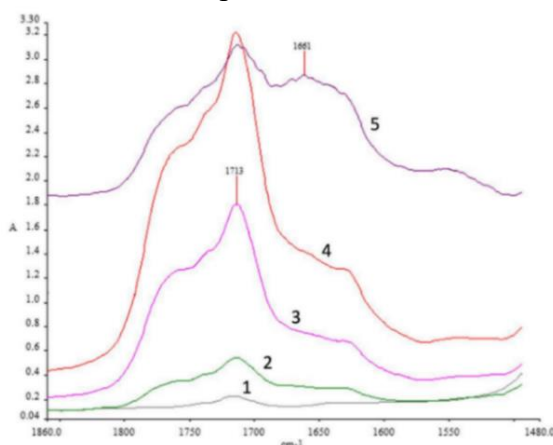


Рисунок 13 – ИК-спектры образцов в проходящем свете композиций ПЭНП/НК с разным содержанием НК после экспонирования в почве в течение 24 месяцев в области $1850\text{--}1500\text{ см}^{-1}$: 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4) и 50 масс.% НК (5)

Полученные с применением ИК-спектроскопии данные могут быть объяснены с использованием представлений о процессе биodeградации НК, где из-за высокой молекулярной массы НК не может поглощаться бактериальными клетками и должен быть расщеплен внеклеточно до низкомолекулярного олигомера. Согласно литературным данным, за первичное воздействие на гидрофобный и водонерастворимый полиизопрен (основной компонент НК) ответственны ферменты оксигеназы. Для микроорганизмов использование каучука в качестве источника углерода и энергии зависит от способности синтезировать расщепляющие каучук оксигеназы и транспортировать эти ферменты из клетки для достижения нерастворимого полимерного субстрата. В результате этого воздействия в аэробных условиях происходит разрыв двойной полиизопреновой связи и образование олигомеров с кетонной и альдегидной группами. После почвенного теста появление на спектрах полос, принадлежащих карбонильным группам наряду со снижением интенсивности полос, принадлежащих полиизопрену, свидетельствует об окислительном расщеплении молекул полиизопрена на начальном этапе биодеструкции в почве. Полосы поглощения на ИК-спектрах $1660\text{--}1640\text{ см}^{-1}$ и 1548 см^{-1} относятся к валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ и деформационным колебаниям N-H и C-N амидных групп. Появление соответствующих полос на спектрах композиций ПЭНП/НК обусловлено окислительным процессом и накоплением биомассы в образцах при выдерживании их в почве, и позволяет судить о приросте биомассы микроорганизмов в процессе деградации материалов.

Рассмотрим роль добавки НК к ПЭНП в исходных образцах. Исследование теплофизических характеристик методом ДСК позволяет судить о состоянии надмолекулярной структуры ПЭНП в присутствии НК. Добавка НК 50% и менее не оказывает заметного влияния на кристаллизацию ПЭНП. Температура плавления варьируется от 108 до $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, степень кристалличности сохраняется в диапазоне $33,5 \pm 1\%$.

Помимо этого, представляло интерес изучение влияния НК на термическую деструкцию ПЭНП и композиций ПЭНП/НК в инертной атмосфере.

Исследование термической устойчивости образцов ПЭНП и ПЭНП/НК с различным содержанием НК методом ТГА позволило установить: температуру начала потери массы образца (T_{onset}) $^{\circ}\text{C}$, пик на дифференциальной кривой, то есть максимум скорости потери массы (T_{max}) $^{\circ}\text{C}$. В таблице 2 приведены термогравиметрические данные для исходных образцов ПЭНП и ПЭНП/НК с различным содержанием НК.

Таблица 2 – Температуры термодеструкции исходных образцов ПЭНП и ПЭНП/НК

Значение	$T_{\text{onset}}, ^\circ\text{C} \pm 2 ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C} \pm 2 ^\circ\text{C}$
НК	220	380
ПЭНП	252	472
ПЭНП/НК 90/10	303	476
ПЭНП/НК 70/30	275	481
ПЭНП/НК 50/50	270	476

Очевидно, что ПЭНП более устойчив к термодеструкции по сравнению с НК. Велика разница в значениях температур ПЭНП и НК: $\Delta T_{\text{onset}} = 32 ^\circ\text{C}$, $\Delta T_{\text{max}} = 92 ^\circ\text{C}$. Добавка 10 % НК к ПЭНП повышает стабильность смеси к термоокислению судя по росту температур композиции 90/10 по сравнению с ПЭНП: $\Delta T_{\text{onset}} = 51 ^\circ\text{C}$, $\Delta T_{\text{max}} = 4 ^\circ\text{C}$. Однако последующий рост содержания НК в композиции не приводит к дальнейшему повышению термостабильности. По-видимому, здесь одновременно действуют два фактора – стабилизирующий и способствующий термодеструкции. Стабилизирующими факторами могут быть природные стабилизаторы, находящиеся в составе НК, диффундирующие в объем матрицы полиэтилена. Небольшое количество НК, находящегося в закапсулированном состоянии, не вносит заметного вклада в термодеструкцию. Но при содержании 50 % натуральный каучук существенно влияет на этот процесс. НК не закапсулирован, а представляет собой фазу, равномерно распределенную по всему объему образца. Поэтому полиэтилен не препятствует термодеструкции натурального каучука.

Влияние НК на надмолекулярную структуру ПЭНП в контрольных образцах и сравнение с данными, полученными для композиций в исходном состоянии.

Со временем в полимерах протекают релаксационные процессы. Кристалличность чистого ПЭНП увеличилась на 3%. Более высокий рост этой величины наблюдается у двойных композиций. Степень кристалличности увеличилась на 5-7%. Температура плавления практически сохраняется без изменений для всех композиций и колеблется в диапазоне 107-109 $^\circ\text{C}$.

Влияние 5-ти летней выдержки в стационарных условиях сказалось на физико-механических свойствах композиций.

Несмотря на незначительные изменения чистого ПЭНП в кристалличности, физико-механические параметры меняются весьма заметно. Физико-механические свойства образцов ПЭНП в трех состояниях представлены в Таблице 3.

Таблица 3 – Физико-механические параметры образцов ПЭНП

Значение	Исходные	Контрольные	После почвы
Относительное удлинение, %	625 ± 9	550 ± 8	580 ± 10
Прочность при разрыве, МПа	$15,2 \pm 0,5$	$10,4 \pm 0,5$	$10,9 \pm 0,6$
Модуль упругости, МПа	$87 \pm 0,5$	$60 \pm 0,5$	$55 \pm 0,7$
Предел текучести, МПа	$7,0 \pm 0,3$	$5,8 \pm 0,5$	$5,6 \pm 0,5$

Снижаются прочностные и деформационные параметры. Причиной этого может быть физическая релаксация. Нельзя исключать, однако, и некоторого вклада «химической релаксации» происходящей в процессе окислительной деструкции ПЭНП. Несмотря на то, что у контрольных образцов ПЭНП не обнаружено ИК-полос поглощения, относящихся к кислородосодержащим группам, тем не менее даже незначительный начальный этап окисления сопровождается разрывом макромолекул в аморфной фазе. Образовавшиеся

свободные фрагменты цепи в аморфной фазе способны достраивать кристаллическую структуру.

Более очевидная картина наблюдается со смесевыми композициями ПЭНП/НК. Это видно на примере образцов состава 50/50. Физико-механические свойства всех образцов ПЭНП/НК 50/50 представлены в Таблице 4.

Таблица 4 – Физико-механические параметры образцов ПЭНП/НК 50/50

Значение	Исходные	Контрольные	После почвы
Относительное удлинение, %	450 ± 8	250 ± 10	45 ± 10
Прочность при разрыве, МПа	$3,9 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,3$	$4,0 \pm 0,3$
Модуль упругости, МПа	$26 \pm 0,5$	$23 \pm 0,5$	$81 \pm 0,5$
Предел текучести, МПа	$2,6 \pm 0,3$	$1,9 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,3$

В ИК-спектрах обнаружено накопление кислородосодержащих групп. Присутствуют характеристические полосы C=O, C-O и O-H групп в областях 1700, 1100 и 3300 см^{-1} соответственно. Видимо, рост кристалличности и снижение значений физико-механических параметров в данном случае преимущественно связано с окислительным разрывом макроцепей ПЭНП, т.е. с процессом химической релаксации. Наиболее заметное уменьшение наблюдается у относительного удлинения. Остальные прочностные параметры снизились в меньшей степени – на 15-25 %.

Изменения в термостабильности контрольных образцов хранившихся в стационарных условиях 5 лет (таблица 5), по сравнению с исходными (таблица 2).

Таблица 5 – Температуры термодеструкции контрольных образцов ПЭНП и ПЭНП/НК

Значение	$T_{\text{onset}}, ^\circ\text{C} \pm 2 ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C} \pm 2 ^\circ\text{C}$
ПЭНП	252	467
ПЭНП/НК 90/10	293	476
ПЭНП/НК 50/50	271	478

Пятилетняя выдержка ПЭНП практически не отразилась на его термостабильности.

По-видимому, аналогичный вывод можно сделать и при сравнении термостабильности контрольных образцов 90/10 с исходными. Заметно лишь уменьшение T_{onset} на 10 $^\circ\text{C}$, значение T_{max} практически не меняется. Для композиций 50/50 заметных изменений также не обнаружено. Следовательно, длительная выдержка ПЭНП и его композиций с НК не приводит к изменению термостабильности.

Сравнение образцов после нахождения в почвенном грунте в течение 5 лет с контрольными образцами.

У чистого полиэтилена в обоих случаях обнаруживаются весьма близкие параметры, характеризующие кристаллическую фазу.

Близость теплофизических и физико-механических параметров контрольных образцов ПЭНП и образцов ПЭНП после почвы указывает на то, что на чистый полиэтилен биодеструктивные факторы не действуют.

Рассмотрение образцов с НК после 5-летнего нахождения в почве.

Необходимо подчеркнуть, что в композициях состава 90/10 и в образцах 50/50 после выдержки в почвенном грунте не содержится НК. Это однозначно доказано несколькими независимыми методами, а именно ИК-спектроскопией в проходящем свете и данными ТГА.

Температура плавления ПЭНП в композициях не изменилась, находясь в диапазоне 108-109 °С. Тогда как степень кристалличности ПЭНП заметно снизилась: в композиции 90/10 - с 39,5 % до 31,5 %, т.е. на 20 %, а у состава 50/50 – с 39,1 до 24,5, т.е. на 37 %.

Столь значительное снижение степени кристалличности должно сказаться на различных свойствах, включая физико-механические, что особенно ярко наблюдается на примере образца 50/50 (таблица 4). Динамику изменения указанных свойств композиции 50/50 в трех состояниях целесообразно также сравнивать с результатами, полученными для чистого ПЭНП выдержанного 5 лет в почве (таблица 3).

При сравнении свойств контрольных образцов композиций 50/50 с выдержанными в почве, необходимо учитывать не только отсутствие НК, но и значительно более высокую степень окисления, о чем свидетельствуют данные ИК-спектроскопии. Из этого следует сделать вывод о значительном влиянии биодеструктивных процессов, протекающих в образцах в почве.

Натуральный каучук активно утилизируется микроорганизмами почвы, этот компонент полностью исчезает из композиций всех испытанных составов от 10 до 50 % НК несмотря на различие фазовой структуры. Полная утилизация НК микроорганизмами происходит за более короткий срок чем 5 лет. Уже через 2 года выдержки образцов в почве не обнаруживается его следов. Таким образом, натуральный каучук является причиной активной деструкции композиций с полиэтиленом низкой плотности. Натуральный каучук в чистом виде без природных добавок окисляется кислородом гораздо быстрее чем полиэтилен. В присутствии добавок НК значительно стабильнее. Однако природные соединения, содержащиеся в НК, в число которых входят аминокислоты, белки, жирные кислоты, каротин, соли металлов и др., в условиях выдержки в почве относительно быстро утилизируются микроорганизмами или диффундируют из образца.

Существует большая поверхность раздела двух несовместимых компонентов ПЭНП и НК за счет распределения последнего по всему объему композиции. Площадь межфазного слоя многократно превышает поверхность образца. Поэтому не только поверхность, но и весь объем образца доступен деструкторам (кислороду, ферментам, продуктам жизнедеятельности микроорганизмов, воде и др.).

Активный биодеструктивный процесс образцов в почве приводит к значительно большему количеству кислородосодержащих функциональных групп и разрывам макромолекул по сравнению с контрольными образцами. Деструкция макроцепей полиэтилена в аморфной фазе затрагивает и кристаллическую, которая заметно уменьшается. Накопление кислородосодержащих групп повышает жесткость образцов за счет увеличения межмолекулярного взаимодействия. Это приводит к резкому снижению деформационных показателей с 250 % до 45 % при сравнении с контрольными образцами, а при сопоставлении с чистым ПЭНП, выдержанным в почвенном грунте – с 580 % до 45 %.

Прочностные показатели увеличиваются, особенно модуль упругости – с 23 МПа до 81 МПа. Другие показатели тоже растут. Возможно, причиной этого является тот факт, что

модуль упругости измеряется при весьма малых деформациях – до 0,5 %, т.е. в области обратимой деформации до необратимого изменения расположения ближайших звеньев соседних макроцепей без их смещения по отношению друг к другу. В таком случае сила межмолекулярного взаимодействия будет определять модуль упругости. Хорошо известно, что при определенной величине молекулярной массы полимера модуль постоянен, т.е. когда вклад инородных концевых групп становится несущественным. Поэтому значительное количество кислородосодержащих групп, которые имеют высокий дипольный момент, видимо, являются причиной высокого модуля упругости.

Остальные прочностные параметры образца после почвы – предел прочности $\sigma = 4,0$ МПа и предел текучести 3,9 МПа, значительно меньше, чем у ПЭНП – $\sigma = 10,9$ МПа и предел текучести 5,6 МПа. Причиной этого является тот факт, что данные параметры измеряются при существенно больших деформациях по сравнению с модулем. Когда дефекты – разрывы макромолекул, приводящие к снижению молекулярной массы и нарушению сплошности, а также снижению степени кристалличности, снижают указанные прочностные величины.

Сравнение термостабильности образцов, находившихся 5 лет в почвенном грунте (таблица 6), по сравнению с контрольными образцами, хранившимися 5 лет в стационарных условиях (таблица 5).

Таблица 6 – Температурные характеристики термодеструкции образцов ПЭНП и ПЭНП/НК после выдержки в почвенном грунте в течение 5 лет

Значение	$T_{\text{onset}}, ^\circ\text{C} \pm 2 ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C} \pm 2 ^\circ\text{C}$
ПЭНП	247	468
ПЭНП/НК 90/10	200	482
ПЭНП/НК 50/50	230	481

Температурные параметры полиэтилена практически совпадают как с данными контрольного образца (таблица 5), так и исходного (таблица 2). Из этого можно сделать вывод о неизменности термостабильности ПЭНП в процессе выдержки в почве в течение 5 лет.

Что касается композиций с НК, то их термостабильность после пятилетнего пребывания в почвенном грунте существенно изменилась. Это связано с отсутствием натурального каучука в испытанных образцах и наличием только полиэтилена, подвергнувшегося основательной деструкции, сопровождавшейся разрывом макроцепей и накоплением кислородосодержащих функциональных групп. Значительное снижение температуры начала потери массы T_{onset} со значения $293 ^\circ\text{C}$ у контрольного образца 90/10 до $200 ^\circ\text{C}$ у этого же состава после почвы, а также с $271 ^\circ\text{C}$ до $230 ^\circ\text{C}$ у состава 50/50, видимо, связано с наличием низкомолекулярных деструктированных фрагментов полиэтилена. Они подвергаются термодеструкции в первую очередь. Значение T_{max} увеличилось на $3-7 ^\circ\text{C}$. Её некоторый рост указывает на то, что в последнюю очередь термически разлагается наиболее устойчивая часть ПЭНП, кристаллиты с наименьшим количеством дефектов.

Методом ГПХ определены молекулярно-массовые характеристики образцов ПЭНП/НК 90/10 и 50/50 (таблица 7). Для образца с 10 % содержания НК обнаружено уменьшение средневесовой молекулярной массы M_w , вклад в которую в большей степени вносит высокомолекулярная фракция. Одновременно происходит некоторый рост величины M_n (среднечисловая молекулярная масса).

Таблица 7 – Параметры молекулярно-массового распределения контрольных образцов и образцов после выдержки в почвенном грунте в течение 5 лет

Образец	Mn (г/моль) ± 2,5 %	Mw (г/моль) ± 1 %
ПЭНП/НК 90/10 исходный контроль	$17,0 \times 10^3$	$142,6 \times 10^3$
ПЭНП/НК 90/10 после выдержки в почве 5 лет	$17,7 \times 10^3$	$129,7 \times 10^3$
ПЭНП/НК 50/50 исходный контроль	$16,0 \times 10^3$	$108,2 \times 10^3$
ПЭНП/НК 50/50 после выдержки в почве 5 лет	$12,6 \times 10^3$	$67,8 \times 10^3$

Увеличивается доля низкомолекулярной составляющей за счет деструкции больших молекул, что подтверждается распределением макромолекул по молекулярным массам (таблица 8). На основе полученных данных можно сделать вывод о протекании процесса биоразложения полиэтилена, сопровождающегося разрывом макромолекул в присутствии НК.

Таблица 8 – Содержание фракций в исходных контрольных образцах ПЭНП/НК и в образцах после выдержки в почвенном грунте в течение 5 лет

Образец	Содержание фракций, %						Сумма, %
	Менее 1000 (г/моль)	1000-10000 (г/моль)	10000-50000 (г/моль)	50000-100000 (г/моль)	100000-1000000 (г/моль)	Более 1000000 (г/моль)	
ПЭНП/НК 90/10 исходный контроль	0,3	14,1	38,1	18,6	26,4	2,5	100
ПЭНП/НК 90/10 после выдержки в почве 5 лет	0,2	14,1	38,9	19,2	25,6	2,0	100
ПЭНП/НК 50/10 исходный контроль	0,3	15,3	40,7	19,9	22,3	1,5	100
ПЭНП/НК 50/10 после выдержки в почве 5 лет	0,2	13,2	24,1	15,5	16,7	1,0	70,7

В работе была установлена роль содержания в композиции натурального каучука. Как видно из результатов исследования ПЭНП/НК методом ГПХ, все средние величины молекулярной массы существенно снижаются именно для образца с ПЭНП/НК 50/50. Причем, в наибольшей степени уменьшению подвержено значение Mw по сравнению с Mn. Первая величина снижается приблизительно на 37 %, тогда как Mn лишь на 21 %. Видна существенная разница в молекулярно-массовом распределении контрольных образцов ПЭНП/НК 50/50 и экспонировавшихся в почвенном грунте в течение 5 лет. Это объясняется

тем, что разрывы макромолекул, сопровождающие биodeградацию, в большей степени приводят к снижению доли наиболее высокомолекулярных цепей, фрагменты которых обогащают низкомолекулярную часть (таблица 7). В случае образца ПЭНП/НК 90/10 сумма всех фракций до и после почвы составляет 100 %. В то время, как для контрольного образца ПЭНП/НК 50/50 сумма всех фракций равна 100 %, а у образца, выдержанного в почве 5 лет, такая сумма существенно отличается от 100 % и составляет величину 70,7 %. Метод не позволяет обнаруживать олигомерные фрагменты с низкой молекулярной массой, ниже 500 г/моль. Это указывает на наличие приблизительно 30 % олигомерных полиэтиленовых фрагментов в массе навески, в которой изначально присутствуют только макромолекулы ПЭНП после выдержки в почве. Такого эффекта не наблюдается при небольшом содержании биоразлагаемого НК (10%) в композиции. В случае 90/10 натуральный каучук представляет собой фазу включения, дисперсную фазу. Этот компонент находится в закапсулированном состоянии в матрице полиэтилена.

Лишь при увеличении содержания НК в композиции свыше 20 % происходит фазовая перестройка. Формируется непрерывная или полунепрерывная фаза НК в матрице ПЭНП, в результате чего натуральный каучук становится более доступным во всем объеме образца для воздействия на него бактерий и микровицет. Это приводит к значительному ускорению биоразложения всего образца, включая полиэтилен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведённые исследования позволили установить закономерности формирования структуры и свойств полиолефиновых композиций, модифицированных натуральным каучуком, и определить влияние фазовой морфологии на протекание процессов деградации. Установлено, что увеличение содержания каучука сопровождается перестройкой фазовой структуры композиций по типу «сетка в сетке» и изменением эксплуатационных характеристик, определяющих их способность к биоразложению. Показано, что натуральный каучук оказывает катализирующее действие на процессы окислительной и биодеструкции полиэтиленовой матрицы, а количественные закономерности изменения молекулярно-массовых характеристик могут быть использованы для оценки степени деградации. Таким образом, полученные результаты вносят вклад в развитие теории физико-химии полимеров, уточняют представления о процессе биodeградации полиолефинов и создают основу для дальнейших исследований в области проектирования биоразлагаемых композиционных материалов нового поколения.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Получены и впервые на количественном уровне исследованы полимерные композиции на основе полиэтилена низкой плотности и натурального каучука, обладающие приемлемыми эксплуатационными свойствами, включая способность к биodeградации, измеряемой в течение пятилетнего периода;
2. Исследована фазовая структура композиций ПЭНП/НК в зависимости от состава компонентов. При малом содержании НК (до 20%) этот компонент представляет собой дисперсную фазу в матрице ПЭНП, где крупные включения НК уменьшаются с ростом его содержания. При достижении 30 % НК происходит перестройка фазовой структуры, капельно-матричная структура перестраивается в состояние, где каждый

компонент образует свою продолженную взаимопроникающую фазу, возникает так называемая «сетка в сетке»;

3. Установлена важная роль, которую играет фазовая структура в формировании свойств композиций. Наилучшее сочетание эксплуатационных свойств реализуется за счет образования взаимопроникающей структуры компонентов. При 40 и 50 % содержания натурального каучука наблюдается увеличение водопоглощения, гидрофильности поверхности, удовлетворительные физико-механические параметры (прочность при разрыве, относительное удлинение), что позволяет считать содержание НК 40 и 50 % в композитах ПЭ/НК оптимальным с точки зрения эксплуатационных свойств;

4. С помощью ТГА анализа и ИК-Фурье спектроскопии в проходящем свете показано, что в течение первых 2-х лет выдержки образцов ПЭНП/НК в почвенном грунте, натуральный каучук полностью деструктирует. Его присутствие не обнаружено во всех композициях различного состава;

5. Сравнительный анализ структуры и свойств композиций ПЭНП/НК в трех состояниях – исходном, контрольном и после почвы - выявил вклад физического, химического и биовоздействия на деструкцию композиции: физическая релаксация полиэтиленовой матрицы с незначительным вкладом окислительной деструкции в течение 5 лет вне почвы заметно снизили физико-механические показатели всех контрольных образцов, включая ПЭНП без НК, на фоне незначительного изменения теплофизических, динамических показателей и термостабильности;

6. Установлена значительная катализирующая роль НК в окислительной деструкции и биодеструкции композиций в процессе 5-ти летнего воздействия микробиоты почвы. Выявлены радикальные изменения структуры и свойств полиэтиленовой матрицы – уменьшение степени кристалличности на 20% композиции 90/10 и на 37% состава 50/50, накопления кислородосодержащих и амидных групп, повышающих жесткость образцов (уменьшение разрывной деформации в 5,6 раз и рост модуля упругости в 3,5 раза у состава 50/50), а также более раннего начала термодеструкции (до 90 °С). У образцов ПЭНП не обнаружено каких-либо изменений по сравнению с контролем, что указывает на отсутствие влияния микробиоты на полиэтилен;

7. Показано, что основными факторами, определяющими способность к биodeградации композиций ПЭНП/НК, является высокая деструктивная способность НК и фазовая структура с большой поверхностью раздела между ПЭНП и НК, где каждый компонент сформирован в свою продолженную взаимопроникающую фазу и где реализуется наибольшая неравновесность системы;

8. Установлено снижение молекулярной массы полиэтилена в композитах ПЭНП/НК после выдержки в почвенном грунте в течение 5 лет. Происходит существенное падение значений всех средних величин ММ. Причем, в наибольшей степени уменьшению подвержено значение M_w по сравнению с M_n . Установлено, что в молекулярно-массовом распределении контрольных образцов ПЭНП/НК 50/50 и экспонировавшихся в почвенном грунте в течение 5 лет наблюдается существенное различие. Предварительная оценка доли деструктированного полиэтилена в композиции состава 50/50 с учетом уменьшения толщины образцов после почвы в 2,25 раза и доли олигомерной фракции ПЭНП по данным ГПХ (~ 30%) показала, что эта доля близка к 38 %. При учете значительного количества гифов микровицет в образцах реальная доля деструкции полиэтилена, видимо, больше 38 %;

9. Обнаружен факт сохранения общей целостности образцов испытуемых композиций, по-видимому, за счет наличия тонких нитей гифов микромицет во всем объеме образцов. Уменьшение их толщины не сопровождается образованием микропластика, что позволяет прогнозировать дальнейшее протекание биодеструкции полиолефина до полной минерализации. Полученный результат может представлять интерес с экологической точки зрения.

Список цитируемой литературы

1. Веттегрень, В. И. Роль фундаментальных колебаний молекул в иницировании “главных” релаксационных переходов в полимерах / В. И. Веттегрень, С. В. Бронников, И.А. Иброгимов // **Высокомолекулярные соединения. Серия А.** — 1994. — Т. 36, № 8. — С. 1294–1297;
2. Веттегрень, В. И. Влияние статистики фундаментальных колебаний на кинетику разрушения ориентированных полимеров / В. И. Веттегрень, С. В. Бронников, И.А. Иброгимов // **Высокомолекулярные соединения. Серия А.** — 1994. — Т. 36, № 8. — С. 1331–1339;
3. Попов, А.А. Кинетика и механизм химических реакций напряжённых систем — циклов и полимеров : дис. ... докт. хим. наук : 02.00.06 / Попов Анатолий Анатольевич. — Москва, 1988. — 277 с.;
4. Тюбаева, П.М. Нетканые волокнистые материалы с антисептическими свойствами на основе полигидроксibuтирата и металлокомплексов тетрафенилпорфирина : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.06 / Тюбаева Полина Михайловна. — Москва, 2019. — 152 с.

Публикации по теме диссертации

Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК и Scopus:

1. Varyan, I.A. Structural changes in the low-density polyethylene/natural rubber composites in the aqueous and soil media / E.E. Mastalygina, I.A. Varyan, N.N Kolesnikova, A.A. Popov // **AIP Conference Proceedings.** — 2016. — Vol. 1736 — P. 1–4;
2. Varyan, I.A. Analysis of stress-strain characteristics of composite films based on polyethylene polymers with natural rubber / I.A. Varyan, E.E. Mastalygina, N.N. Kolesnikova, A.A. Popov, E.O. Perepelitsina // **AIP Conference Proceedings.** — 2017. — Vol. 1909 — P. 1–4;
3. Varyan, I.A. Impact of natural rubber on biological fouling and degradation of polyethylene composites / I.A. Varyan, E.E. Mastalygina, N.N. Kolesnikova, A.A. Popov // **AIP Conference Proceedings.** — 2018. — Vol. 1981 — P. 1–4;
4. Varyan, I.A. Physical-Mechanical Properties of Polyethylene-Natural Rubber Blends / I. Varyan, E. Mastalygina, N. Kolesnikova, A. Popov // **IOP Conference Series: Journal of Physics Conference Series.** — 2018. — Vol. 1129 — P. 1–5;
5. Varyan, I. Effect of natural rubber in polyethylene composites on morphology, mechanical properties and biodegradability / E. Mastalygina, I. Varyan, N. Kolesnikova, M.I.C. Gonzalez, A. Popov // **Polymers.** — 2020. — Vol. 12, № 2. — 437;
6. Varyan, I.A. Mechanical and structural study of hybrid composites based on polyethylene and natural rubber / I.A. Varyan, N.N. Kolesnikova, E.E. Mastalygina, A.A. Popov // **AIP Conference Proceedings.** — 2020. — Vol. 2310 — P. 1–5;

7. Varyan, I. Biodegradable low-density polyethylene with natural rubber additives as a promising "eco-friendly" packaging material / I. Varyan, N. Kolesnikova, A. Popov // **Procedia Structural Integrity**. – 2021. – Vol. 40 – P. 445–449;
8. Варьян, И.А. Биодegradация смесей полиэтилена низкой плотности с натуральным каучуком в почве. / И.А. Варьян, Н.Н. Колесникова, А.А. Попов // **Химическая физика**. – 2021. – Т. 40, № 12. – С. 42–47;
9. Варьян, И.А. Влияние природы биоразлагаемых компонентов на биодegradацию композитов на основе полиэтилена / И.А. Варьян, М.В. Подзорова, Ю.В. Тертышная, Н.Н. Колесникова, А.А. Попов // **Все материалы. Энциклопедический справочник**. – 2022. – № 11. – С. 2–8;
10. Варьян, И.А. Биоразлагаемые композиции на основе полиолефинов и эластомеров / И.А. Варьян, Н.Н. Колесникова, А.А. Попов // **Известия Кабардино-Балкарского государственного университета**. – 2022. – Т. 12, № 6. – С. 17–22;
11. Варьян, И.А. Полимерные экоматериалы сельскохозяйственного назначения с добавлением натурального каучука / М.В. Подзорова, Ю.В. Тертышная, И.А. Варьян // **Вестник аграрной науки**. – 2022. – № 3 (96). – С. 51–58;
12. Varyan, I.A. Ensuring Environmental Safety and Economic Benefits from the Use of Biodegradable Materials Based on Low-Density Polyethylene with Natural Rubber Additives as Products with a Short Service Life // I.A. Varyan, A.L. Bobkov, I.A. Mikhailov, N.N. Kolesnikova // **Macromolecular Symposia**. – 2021. – Vol. 395 – P. 1–4;
13. Varyan, I.A. Development and evaluation of the efficiency of using biopolymers of the low-density polyethylene/natural rubber composition for the production of products with a short service life, taking into account the requirements of the green economy / I.A. Varyan, A.L. Bobkov, N.N. Kolesnikova // **Journal of Physics: Conference Series**. – 2021. – Vol. 1990 – P. 1–8;
14. Varyan, I.A. Influence of Biodegradable Component Nature on Biodegradation of Composites Based on Polyethylene / I.A. Varyan, M.V. Podzorova, Yu.V. Tertyshnaya, N.N. Kolesnikova // **Key Engineering Materials**. – 2022. – Vol. 910 – P. 623–629;
15. Varyan, I. Biodegradability of Polyolefin-Based Compositions: Effect of Natural Rubber / I. Varyan, N. Kolesnikova, H. Xu, P. Tyubaeva, A. Popov // **Polymers**. – 2022. – Vol. 14, № 3. – 530;
16. Varyan, I.A. Investigation of the structure and properties of low-density polyethylene compositions with the addition of vulcanized and non-vulcanized natural rubber / I.A. Varyan, N.N. Kolesnikova, A.A. Popov, S.M. Anshin // **AIP Conference Proceedings**. – 2022. – Vol. 2509. – P. 1–4;
17. Varyan, I. Biodegradable Polymer Materials Based on Polyethylene and Natural Rubber: Acquiring, Investigation, Properties / I. Varyan, P. Tyubaeva, N. Kolesnikova, A. Popov // **Polymers**. – 2022. – Vol. 14, № 12. – 2457;
18. Varyan, I. Digital Modeling of the Characteristics of Biodegradable Polymers Using the Example of Compositions Based on Low Density Polyethylene with Natural Rubber / I. Varyan, A. Bobkov // **Macromolecular Symposia**. – 2022. – Vol. 404, № 1. – P. 1–4;

19. Varyan, I.A. Agricultural synthetic and natural polymer films / M. V. Podzorova, I. A. Varyan, Yu. V. Tertyshnaya, L. S. Shibryaeva // **AIP Conference Proceedings**. – 2022. – Vol. 2503. – P. 1–4;
20. Varyan, I.A. Development of Digital Models of Physical and Mechanical Characteristics of Biodegradable Polymers Using the Example of Compositions Based on Low Density Polyethylene with Natural Rubber / I.A. Varyan, A.L. Bobkov, N.N. Kolesnikova, A.A. Popov // **Materials Science Forum**. – 2023. – Vol. 1082. – P. 102–107;
21. Варьян, И.А. Влияние УФ-излучения на деструкцию композитов на основе полиэтилена низкой плотности с биоразлагаемыми добавками / М.В. Подзорова, И.А. Варьян, Ю.В. Тертышная, Н.Н. Колесникова, А.А. Попов, З.Р. Абушахманова // **Все материалы. Энциклопедический справочник**. – 2023. – № 7. – С. 35–43;
22. Varyan, I.A. Materials for the needs of agriculture based on biopolymers: a comparative analysis of physical and mechanical properties / M.V. Podzorova, I.A. Varyan, M.V. Nachevskiy, L.S. Shibryaeva // **Materials Science Forum**. – 2023. – Vol. 1082. – P. 127–132;
23. Varyan, I. The Use of Natural Rubber as an Initiator of LDPE Biodegradation in Soil / I. Varyan, P. Tyubaeva, M. Poletto, E.S. Morokov, A.V. Bolshakova, S.G. Karpova, E.A. Kolesnikov, A. Popov // **Polymers**. – 2025. – Vol.17. – P. 2885.