

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ БИОХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ИМ. Н.М. ЭМАНУЭЛЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ВАРЬЯН ИВЕТТА АРАМОВНА

**БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ И
ЭЛАСТОМЕРОВ**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Попов Анатолий Анатольевич

Москва – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	15
1.1. Современное состояние проблемы переработки полимерных отходов.....	15
1.2. Индустрия биоразлагаемых полимерных материалов.....	18
1.3. Классификация полимерных материалов по их склонности к деградации....	20
1.4. Факторы, способствующие биоразложению полимеров	22
1.5. Исследования биодеградации полиэтилена	25
1.6. Основные факторы, влияющие на биодеградацию полимеров	26
1.7. Влияние вида полиэтилена и рода микроорганизмов на процесс разложения	27
1.8. Механизмы биоразложения пластика микробами	30
1.9. Разложение полиэтилена вследствие жизнедеятельности насекомых и их личинок	31
1.10. Полимерные композиты с натуральными наполнителями	32
1.11. Композиты на основе полиэтилена и соевого белка	39
1.12. Композиты на основе полиэтилена и натурального каучука	41
1.13. Преимущества композитных материалов на основе каучука	43
1.14. Процесс биологического разложения натурального каучука	45
1.15. Деградация и биодеградация полимерных композиционных материалов..	47
1.16. Особенности процесса биологического разложения полиэтилена и полимерных композитных материалов, созданных на его основе	51
1.17. Методика исследований деградации биоразлагаемых композитов	52
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ	56
2.1. Объекты исследования	56
2.2. Получение композиций	56
2.3. Методы исследования	57
2.3.1. Измерение краевого угла смачивания	57

2.3.2. Физико-механические характеристики	59
2.3.3. Метод сканирующей электронной микроскопии	60
2.3.4. Метод импульсной акустической микроскопии	60
2.3.5. Метод атомно-силовой микроскопии	61
2.3.6. Метод исследования биодеградации образцов	61
2.3.6.1. Тест на биодеградацию образцов в лабораторных условиях	62
2.3.7. Оптическая микроскопия	63
2.3.8. Метод исследования водопоглощения образцов	63
2.3.9. Исследование образцов методом инфракрасного спектроскопического анализа.....	64
2.3.10. Исследование образцов методом термогравиметрического анализа....	64
2.3.11. Исследование теплофизических параметров методом дифференциальной сканирующей колориметрии	64
2.3.12. Исследование свойств методом электронного парамагнитного резонанса	65
2.3.13. Исследование молекулярной массы образцов до и после выдержки в лабораторном почвенном грунте	66
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	67
3.1. Исследование основных свойств композитов	67
3.1.1. Исследование распределения частиц натурального каучука в матрице полиэтилена	67
3.1.2. Оценка характеристик полученных композитов методом атомно-силовой микроскопии...	73
3.1.3. Оценка характеристик полученных композитов методом сканирующей электронной микроскопии	75
3.1.4. Определение деформационно-прочностных характеристик исходных композиций	76
3.1.5. Исследование гидрофильности поверхности	77
3.1.6. Исследование способности к водопоглощению	78
3.2. Исследование способности к биодеградации	80

3.2.1. Биодеградация композитов	80
3.2.2. Исследование биодеградации в лабораторных условиях	84
3.2.3. Исследование свойств и изменений методом инфракрасной спектроскопии	88
3.2.4. Физико-механические свойства после выдержки в почвенном грунте.....	91
3.2.5. Влияние натурального каучука на надмолекулярную структуру композиций	94
3.2.6. Влияние натурального каучука на аморфную фазу композиций	95
3.2.7. Влияние натурального каучука на термодеструкцию композиции.....	95
3.2.8. Исследование свойств и изменений методом гель-проникающей хроматографии	98
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	104
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	106
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	109
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	110

ВВЕДЕНИЕ

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 биодеградации 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 разработанность темы

Поскольку современный мир производит и употребляет все большее количество пластика, вопрос его переработки с каждым годом стоит все острее.

Особое внимание удалено 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 биодеградации.

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 биодеградации в почвенном грунте;
- Исследование способности разработанных материалов к биодеструкции под влиянием различных физических, химических и биохимических воздействий в лабораторных условиях;
- Анализ процесса биодеградации 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 биодеградации, 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 инициировании окислительной и биодеструкции полиэтиленовой матрицы. Показано, что деструкция натурального каучука 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 инициирования 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 биодеградации 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 полимерной 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. Биодеградация 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 изменение уменьшения массы образцов;

5. Влияние содержания каучука в композиции на биодеградацию. Оценка биодеградации 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 работы

Результаты диссертации были представлены на:

1. Пятом междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». (Москва, 2019);
2. VIII Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». (Москва, 2019);
3. IV Всероссийской школе молодых ученых «Физикохимия полимеров и процессов их переработки». (Иваново, 2019);
4. Восьмой Всероссийской Каргинской конференции. (Москва, 2020);
5. Международной конференции «Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии». (Томск, 2021);
6. XXVI Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием). (Нижний Новгород, 2023);

7. 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);
8. ASAM – 8. The 8th Asian Symposium on Advanced Materials. (Новосибирск, 2023);
9. XXIV Ежегодной молодежной конференции с международным участием ИБХФ РАН – вузы «Биохимическая физика». (Москва, 2024);
10. Девятой Всероссийской Каргинской Конференции «Полимеры – 2024». (Москва, 2024);
11. XXVI Ежегодной научной конференции «ПОЛИМЕРЫ – 2025». (Москва, 2025);
12. XXVIII Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием). (Нижний Новгород, 2025);
13. 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.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Современное состояние проблемы переработки полимерных отходов

Синтетические полимеры активно используются в науке, технике, сельском хозяйстве, строительстве, медицине, а также практически во всех сферах повседневной жизни [1–5]. Благодаря эластичности, долговечности и высокой устойчивости к механическим, химическим и биологическим воздействиям, синтетические полимеры применяются при производстве плёнок и волокон, используемых в качестве упаковочных материалов, тары, электро- и теплоизолирующих материалов и многое другое [6–8]. При этом около половины объёма производства (более 178 млн тонн в год) и потребления синтетических полимеров в мире приходится на полиолефины [9–11], в частности полиэтилен (ПЭ). Согласно исследованиям [11], в обозримом будущем тенденция к увеличению объёмов производства синтетических полимеров будет сохраняться.

Вместе с этим масштабное производство и потребление полиолефинов является одним из превалирующих факторов, ответственных за накопление пластиковых отходов в окружающей среде [2; 8]. Парадоксально, но именно высокая устойчивость полиолефинов к внешним воздействиям, которая сделала их столь коммерчески успешным полимером для производства упаковочных материалов, является главным недостатком этих материалов по окончании их срока службы и попадания в отходы [12]. Негативное воздействие стойких к внешним условиям отходов, содержащих значительные объёмы полиолефинов, на окружающую среду становится все более угрожающим [13]. При этом методы хранения и утилизации пластиковых отходов ограничены [14]. Так, сжигание использованных пластиковых упаковочных материалов может вызвать токсическое загрязнение воздуха, а площади полигонов для сбора и захоронения отходов подобного типа ограничены [15]. Переработка пластиковых отходов является довольно дорогим процессом и в настоящее время осуществляется лишь для специальных типов пластмасс в относительно небольших объёмах [16]. Кроме того, данный процесс может сопровождаться выделением в воздух и воду

значительных количеств токсичных химикатов (например, оксида этилена, бензола, ксилола), что может вызывать серьёзные проблемы со здоровьем у людей, включая рак, врождённые патологии и повреждение нервной системы. Попытка создать полностью биоразлагаемые полимеры с привлекательными производственными затратами для коммерческого использования и приемлемыми эксплуатационными характеристиками для замены полиолефинов до сих пор не увенчалась успехом. Поэтому все более очевидным становится тот факт, что наилучшим решением проблемы загрязнения окружающей среды пластиковыми отходами является разработка технологий для превращения уже существующих и коммерчески используемых пластмасс в биоразлагаемые [17–19]. Так, модификация синтетической полимерной матрицы путём введения добавок, инициирующих быструю деградацию полимера, позволяет получать новые композитные материалы с повышенной способностью к биоразложению по окончании их жизненного цикла.

При этом, как ожидается, рентабельность производства таких композитных материалов будет довольно высокой из-за отсутствия дорогостоящих этапов синтеза в производственном цикле [18]. В этом случае наличие синтетического полимера в составе композита определяет требуемые эксплуатационные и технологические свойства, а также возможность вторичного использования. В свою очередь тип и концентрация введённой в полимер добавки определяет скорость его биоразложения.

Использование полиолефинов, особенно ПЭ, в качестве полимерной матрицы для таких композитов обусловлено его значительной ролью в экономике и большим количеством отходов на их основе. При этом особое внимание уделяется композитам, производимым с использованием натуральных наполнителей, таких как, например, крахмал и натуральный каучук. Показано, что прогресс, достигнутый к настоящему времени в производстве и изучении свойств полимерных композитов, указывает на перспективы создания биоразлагаемых материалов с эксплуатационными свойствами, позволяющими использовать их в качестве упаковочных материалов для нужд сельского хозяйства уже в ближайшем

будущем. Также отмечено, что перед внедрением этих полимерных композитов в промышленное производство необходимы дополнительные лабораторные исследования.

Благодаря относительно небольшой цене и высоким эксплуатационным характеристикам ПЭ в настоящее время является наиболее производимым полимерным материалом. Так, по данным [1; 4; 9], более половины общего объёма производства пластмасс в мире приходится на полиолефины, в частности ПЭ. При этом накопление столь больших объёмов пластмасс в окружающей среде и их воздействие на экологию становится всё более угрожающим. По данным [9], в одной только Канаде 87 % пластиковых отходов (около 9,7 млн тонн пластиковой массы в год) попадает на свалку, а не на переработку. Как показывает анализ, основная масса данных отходов представляет собой различные упаковочные материалы на основе ПЭ. При этом до 40 % объёма пластиковых отходов может приходиться на одноразовые упаковки. Как показано в исследованиях [1; 2; 4; 9], порядка 6,5 % общемировых объёмов собранных упаковочных отходов приходится на европейские страны. Ещё порядка 0,33 % приходится на Австралию.

Угроза экологической катастрофы, а также истощение ресурсов, обусловленное масштабным производством синтетических полимеров, подтолкнули исследователей и производителей всего мира к изучению возможности переработки и повторного использования пластиковых отходов в качестве сырья для производства новых продуктов. Однако ряд связанных с этим технических проблем (как, например, несоответствие скоростей и объёмов накопления отходов полимеров определённого типа со спросом на их потребление), необходимость значительных трудовых и энергетических затрат, а также ограниченность количества циклов переработки делают невозможным решение проблемы утилизации пластиковых отходов только лишь за счёт повторного использования переработанных полимерных материалов. Поэтому в качестве дополнительной меры борьбы с накоплением пластиковых отходов в настоящее время рассматривается создание биоразлагаемых композиционных материалов, способных разлагаться на простые химические соединения (вода,

углекислый газ, биомасса и др.) в естественных условиях в результате жизнедеятельности распространённых видов микроорганизмов.

1.2. Индустрия биоразлагаемых полимерных материалов

По состоянию на 2024 г. мировые мощности по производству биопластиков, производимых из возобновляемых источников биомассы, достигли 2,11 млн тонн [19]. Из них примерно 1,17 млн тонн (55,5 %) – это различные биоразлагаемые полимерные материалы [9]. В настоящее время существует более 20 групп биоразлагаемых полимеров. Однако только 4 группы из этих 20 производятся в промышленных масштабах: (I) полимолочная кислота (PLA); (II) пластмассы на основе крахмала; (III) полимеры на основе полибутилена и полибутилен адиат терефталата (PBS/PBAT) и (IV) полигидроксиалканоаты (PHA) [20–29]. Именно на эти 4 группы приходится до 95 % всех производственных мощностей для производства биоразлагаемых пластмасс в мире [30–36]. Ввиду чрезвычайной практической значимости этих биопластиков остановимся подробнее на характеристиках каждого из них. Структурные формулы представлены на Рисунке 1.

PLA-пластик относительно дёшев в производстве и отличается привлекательными механическими свойствами, что делает его весьма популярным материалом. По состоянию на 2024 г. объём выпускаемого PLA составлял около 290 тыс. тонн [37]. Производство PLA в значительной степени зависит от растительного сырья, такого как маниока, картофель, кукуруза и сахарный тростник [2]. Несмотря на попытки использования других источников сырья, таких как, например, отходы производства сельскохозяйственной продукции [38–42], целлюлозные материалы или парниковые газы (углекислый газ и метан) [43–47], данные технологии все ещё находятся в стадии разработки [47–51].

Пластмассы на основе крахмала сравнительно недороги в производстве, что делает их весьма популярным биоразлагаемым материалом [52–54]. Так, общий объём производства пластмасс на основе крахмала в 2024 г. составлял около 450 тыс. тонн [55]. Природный крахмал состоит из полимеров глюкозы двух типов, а

именно 10–20 % амилозы (внутренняя часть) и 80–90 % амилопектина (оболочка). Оба полимера состоят из мономеров α -глюкозы. Крахмал представляет собой биоразлагаемый полимер, который можно легко обрабатывать и формировать тонкоплёночные продукты с низкой проницаемостью для кислорода [56]. Однако чистый крахмал обладает плохой водостойкостью и низкой механической прочностью. Поэтому для достижения необходимых механических свойств при коммерческом производстве пластмасс крахмал часто смешивают с другими полимерами [57–62]. Так, пластмассы на основе крахмала представляют собой смеси с такими пластиками, как полимолочная кислота, сукцинат полибутилена, терефталат полибутиленадипата и др. [62–64]. Ещё одним материалом, разработанным на основе крахмала, является термопластичный крахмал (TPS), который получают из натурального крахмала путём нагревания и добавления различных типов пластификаторов [65–68].

PBS/PBAT – это биоразлагаемые полимеры, производимые на основе ископаемых ресурсов [69]. Текущая производственная мощность PBS/PBAT полимеров составляет 370 тыс. тонн в год [70]. Существуют два основных пути синтеза PBS: процесс переэтерификации (из диэфиров сукцината) и процесс прямой этерификации, начиная с двухосновной кислоты [71–76]. Поскольку PBS естественным образом разлагается на воду и CO_2 , он может быть использован в качестве биоразлагаемой альтернативы некоторым распространённым пластмассам [77–83].

Полигидроксиалканоаты (РНА) – ещё одна важная группа биоразлагаемых полимеров [84]. Из-за высокой стоимости производства текущая производственная мощность РНА составляет всего 25 тыс. тонн [70]. Однако ожидается, что в ближайшие годы производство РНА в европейских странах значительно увеличится [85–87]. РНА производятся путём микробной ферментации, в основном с использованием сахара или масла. РНА нетоксичен, обладает хорошей устойчивостью к ультрафиолету [88–92]. Применение РНА пока ещё весьма ограничено из-за его плохих механических свойств, несовместимости с

традиционными методами термической обработки, а также склонности к термическому разложению [92–94].

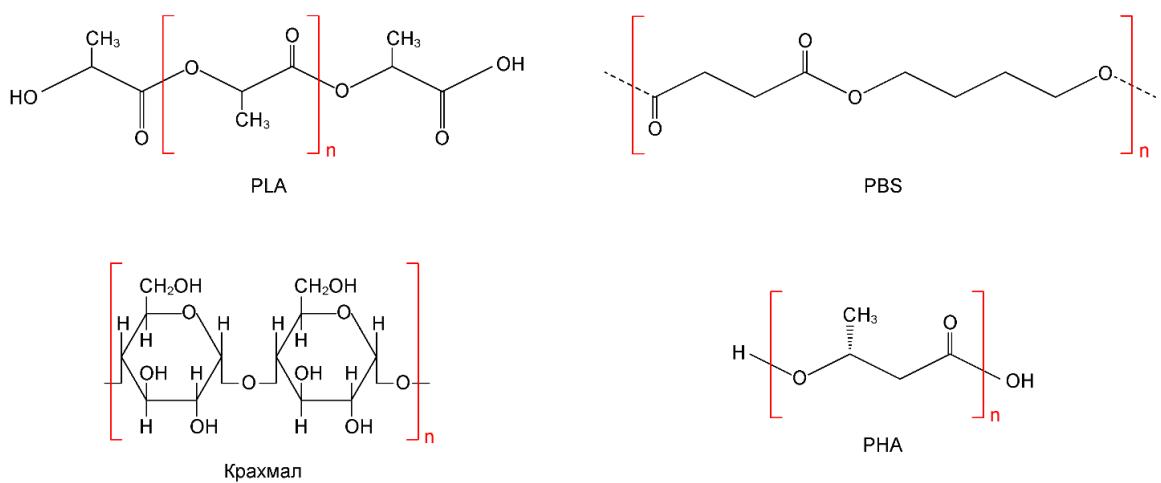


Рисунок 1 – Структурные формулы некоторых биоразлагаемых полимеров [95-99]

Помимо четырёх основных биоразлагаемых полимеров, упомянутых выше, существует множество других типов биоразлагаемых пластиков, включая водорастворимый PVOH (поливиниловый спирт) [95], PPC (пропиленкарбонат) [96–97], PCL (поликапролактон) [98] и др. [99]. Однако данные материалы нуждаются в дальнейших исследованиях и лабораторных тестах, прежде чем можно будет говорить об их пригодности для использования в коммерческих целях.

1.3. Классификация полимерных материалов по их склонности к деградации

В статье [5] все полимерные материалы разделены на четыре категории:

- 1) пластики, произведенные из ископаемого сырья, которые не способны к полному биоразложению (к этой категории относятся полистирол и материалы на основе полиэтилена);
- 2) биоразлагаемые материалы из ископаемых минеральных и органических компонентов;
- 3) полимеры из природного сырья, которые так же, как и материалы из первой категории, практически не подлежат биодеградации (например, полиэтилентерефталат или полибутилентерефталат);

4) пластики, полученные из биосырья (например, биополимеры на основе крахмала).

Существует два основных механизма деградации полимерных материалов: окисление и гидролиз. При этом зачастую биологическое разложение полимеров происходит более оперативно при максимально высокой проницаемости и скорости диффузии, так как эти параметры напрямую влияют на процесс гидролиза [100]. В большинстве случаев полимерные материалы с высокой молекулярной массой разрушаются быстрее, чем с низкой, так как гидролиз происходит с разрывом молекулярных связей, но есть и исключения. Если структура полимерного материала включает в себя достаточно много гидрофильных групп, то гидролиз будет происходить быстрее (в основном это сложные эфиры, амины и карбонаты) [101].

В этой же работе отмечено, что окисление полимерных материалов приводит к изменению его молекулярной структуры, в частности:

- 1) возникновению кислородсодержащих функциональных групп;
- 2) повышению прочности связей между молекулами вещества, что способствует повышению жесткости и одновременно усилинию хрупкости на удар;
- 3) разрыву молекулярных цепей, приводящему к понижению термической устойчивости;
- 4) изменению цвета или массы образца.

В статье [102] также отмечено, что устойчивость к разложению зависит от химического состава материала. В частности, полипропилен и ряд других полимеров и силиконов особенно устойчивы к деградации под воздействием высоких температур или окисления. Термическая или окислительная деградация полимерных материалов приводит к нарушению их структуры и понижению молекулярной массы, в результате образец теряет жесткость и становится более хрупким.

Скорость и эффективность биологической деградации также зависит от физико-химических свойств полимерного материала. Для разложения полимеров используются биологические ферменты, выделяемые отдельными видами грибов и

микроорганизмов. Ферменты разлагают структуру полимера на более простую, что позволяет ускорить прохождение различных химических реакций [103]. При этом наличие кислорода положительно влияет на скорость процесса биодеградации, так как он необходим большинству штаммов бактерий и грибов для нормальной жизнедеятельности [104]. Также на скорость биологического разложения влияет площадь поверхности образца – чем она больше, тем большее количество микроорганизмов могут на ней поместиться [105–106]. В работах [107–109] также отмечено, что биодеградация полимерных материалов и композитов на их основе происходит в первую очередь в результате роста грибов или штамма бактерии на поверхности либо в глубине образца.

Чтобы микроорганизмы могли питаться полимерным материалом, необходимо разбить его молекулярную структуру на более короткие фрагменты [102; 110]. При этом в труде [111] отмечается, что внешние условия окружающей среды (например, уровень влажности) оказывают влияние на развитие микроорганизмов и, соответственно, на скорость процесса биодеградации. Биологические пленки, образованные колониями микроорганизмов, могут состоять из различных видов и штаммов, выполняющих разные функции. В результате на поверхности образца образуется эффективно работающий микробиом [112–117].

1.4. Факторы, способствующие биоразложению полимеров

Процесс биоразложения может быть определён как процесс изменения химической структуры полимера с более сложной на более простую под действием различных биологических факторов, таких как почвенные бактерии, плесневые грибы и различные атмосферные микроорганизмы [118–123]. Кроме того, к числу факторов, влияющих на процесс биоразложения, можно отнести различные физические (ультрафиолетовое излучение, температура, влажность) и химические (наличие определённых реагентов в водных средах) явления. Все указанные факторы способствуют разрушению полимерных молекул с образованием более

простых химических структур, которые легко включаются в метаболические процессы естественных биологических систем.

Роль микроорганизмов в процессе биоразложения полимеров очень важна, поскольку различные типы микроорганизмов разрушают лишь определённые группы полимеров. Так, например, из всего разнообразия доступных микроорганизмов лишь 17 родов бактерий и 9 родов плесневых грибов обладают способностью к разрушению ПЭ [3; 9]. Скорость роста популяции микроорганизмов находится под значительным влиянием нескольких внешних факторов, в том числе наличия или отсутствия воды, температуры, окислительно-восстановительного потенциала и др.

При этом к наиболее важным характеристикам, определяющим способность полимеров разлагаться, относятся химическая природа полимера, разветвлённость и гибкость макроцепей, наличие и природа боковых групп, молекулярная масса и некоторые другие. Рассмотрим некоторые из этих характеристик полимеров более подробно:

1) молекулярная масса играет важнейшую роль в определении многих свойств полимера. В том числе молекулярный вес полимеров оказывает заметное влияние на его биоразлагаемость [124]. Например, хорошо известно, что способность к биоразложению полимеров снижается с увеличением их молекулярного веса;

2) форма и размер полимера также играют важную роль в процессе биоразложения. Полимеры, обладающие большей площадью поверхности, могут разлагаться значительно быстрее полимеров с небольшой площадью поверхности;

3) добавки – любые неполимерные добавки, будь то красители, наполнители, отходы или остатки катализаторов, используемых для полимеризации, влияют на разлагаемость пластмасс [125]. С практической точки зрения особый интерес представляют биоразлагаемые добавки, которые ускоряют разложение полимеров, позволяя микроорганизмам использовать углерод в полимерной цепи в качестве источника энергии. Таким образом, биоразлагаемые добавки могут превращать разложение пластика в биоразложение. В этом случае вместо того, чтобы

разлагаться под воздействием факторов окружающей среды (таких, как солнечный свет или тепло) [31; 126–127], биоразлагаемые добавки позволяют полимерам разлагаться микроорганизмами и бактериями [128]. Как правило, биоразлагаемые добавки ускоряют скорость разложения за счёт снижения прочности определённых свойств полимера и повышения их привлекательности для микроорганизмов;

4) биосурфактанты – это микробные поверхностно-активные вещества. Из-за их низкой токсичности и высокой способности к биологическому разложению биосурфактанты при добавлении к полимерам способны усиливать биоразлагаемость последних. Кроме того, благодаря наличию определённых функциональных групп, биосурфактанты позволяют наблюдать биологическую активность даже в условиях экстремальных температур, pH и солености.

При этом как механизм биоразложения, так и группа микроорганизмов, ответственных за него, часто определяется не характеристиками пластика, а условиями окружающей среды. Так, в бескислородных условиях активность анаэробных микроорганизмов приводит к разложению синтетических полимеров с образованием микробной биомассы, CO_2 , CH_4 и H_2O (под действием метаногенных бактерий) или H_2S , CO_2 и H_2O (под действием сульфидогенных бактерий) в качестве основных продуктов биоразложения (Рисунок 2). В свою очередь в присутствии кислорода аэробные микроорганизмы в основном ответственны за биоразложение полимерного материала с образованием микробной биомассы, CO_2 и H_2O .



Рисунок 2 – Биоразложение полимерных материалов в аэробных и анаэробных условиях

Далее рассмотрим более детально факторы внешней среды и механизмы их влияния на процесс биоразложения полимеров:

1) влажность – рост и размножение микробов требуют значительного количества воды. Кроме того, повышенная влажность стимулирует процесс гидролиза за счёт увеличения количества реакций разрыва цепи. Следовательно, скорость разложения полимера увеличивается в присутствии достаточного количества влаги;

2) pH и температура – pH может изменять скорость реакций гидролиза. Например, для PLA оптимальная скорость гидролиза наблюдается при pH = 5. Следует иметь в виду, что продукты разложения полимеров также могут влиять на значение pH, а значит, влиять на скорость разложения и роста микробов. Точно также на ферментативную деградацию значительно влияет температура размягчения полимера. Полимеры с более высокой температурой плавления имеют меньшую склонность к биоразложению;

3) характеристики фермента – ферменты обладают уникальными активными центрами и способны биоразлагать различные типы полимеров. Например, сложные полиэфиры с прямой цепью, полученные из двухосновных мономеров с 6–12 атомами углерода, быстро разлагаются ферментами, производимыми грибами *A. flavus* и *A. niger*.

1.5. Исследования биодеградации полиэтилена

Процесс биоразложения полиэтилена исследовали многие ученые. При этом в части экспериментов использовались отдельные виды микроорганизмов, которые могут разлагать полиэтилен [129–130]. Эксперименты, проводимые с использованием чистых штаммов, позволяют лучше понимать механизм разложения полиэтилена, но при этом они являются несколько однобокими. Использование только одного вида микроорганизмов не позволяет оценить эффективность работы микробиома, а кооперация отдельных штаммов зачастую показывает более высокие результаты [131].

Исследование биодеградации полиэтилена с использованием сложных микробиомов (например, организовавшиеся в компостных ямах, на свалках или в воде) также проводились неоднократно [132–134].

1.6. Основные факторы, влияющие на биодеградацию полимеров

Уже около 40 лет назад в труде [135] были определены основные факторы, влияющие на биодеградацию полимера. Авторы работы указывают в качестве ключевого параметра, от которого зависит восприимчивость образца к деградации, химический состав и кристаллическую структуру полимерного материала. К примеру, различные типы полиэтилена более устойчивы к деградации, а иные полимерные материалы (например, полиуретан) в большей степени склонны изменять свои физико-химические характеристики под воздействием тех или иных факторов окружающей среды.

Одной из основных причин такой устойчивости композитных материалов на основе полиэтилена является его компактная молекулярная структура и повышенная молекулярная масса. Плотность материала также имеет значение. Более плотные образцы отличаются компактной структурой, такие материалы более жесткие и не так хорошо гнутся, но при этом они имеют повышенную устойчивость к деградации, что в зависимости от обстоятельств и особенностей использования материала может быть как плюсом, так и минусом.

В работе [136] было определено пять ключевых факторов, которые оказывают непосредственное воздействие на биодеградацию композитных материалов:

- 1) взаимодействие с кислотой, растворителем, кислородом или иным реагентом, способным влиять на структуру материала;
- 2) воздействие повышенной температуры, способствующее термическому разрушению полимера;
- 3) облучение ультрафиолетом, которое может приводить к фотохимическому разрушению образца;

4) повторяющееся в течение относительно длительного времени механическое воздействие (к примеру, растяжение или изгибание);

5) использование полимера в качестве источника питания для тех или иных бактерий или грибов. В результате активности отдельного микроорганизма или микробиома в целом и происходит биологическая деградация композитного материала.

Изменение структуры полимерной цепи (разрушение одних структур и образование других) приводит к тому, что молекулярная масса образца снижается. Это способствует изменению физических и химических свойств композитного полимерного материала.

В работе [137] можно встретить информацию о том, что уменьшение молекулярной массы полимерных материалов может происходить как случайно, так и целенаправленно под воздействием факторов, способствующих расщеплению молекул. При этом разрыв молекулярных связей и разрушение композитных материалов на основе полиэтилена обычно происходит путем случайного расщепления (например, при нагревании до температуры выше 440 °C). В этом же источнике рассматривается важность исследования разложения полимерных материалов в связи с тем, что в настоящее время они всё активнее используются для создания упаковок и одноразовых предметов, которые в огромных объемах поступают на свалки, неся существенные риски для экологии.

1.7. Влияние вида полиэтилена и рода микроорганизмов на процесс разложения

Существует несколько типов полиэтилена, которые отличаются по плотности, химической структуре и особенностям поверхности (в частности, доступности функциональных групп для активного взаимодействия с микроорганизмами). Таким образом, вид исследуемого образца может влиять на активность разлагающего образец микробиома, образовавшего колонию на его поверхности.

Также стоит отметить, что различные виды грибов и бактерий, способные разлагать полимеры, по-разному воздействуют на различные типы ПЭ образцов. Исследователи определили достаточно много видов микроорганизмов, способных влиять на биодеградацию полиэтилена [138].

Все виды грибов и бактерий, способных образовывать колонии на поверхности полиэтилена, были классифицированы, но для последующих исследований требуется более точно оценивать состав микробиома, так как в него могут входить и некультивируемые бактерии, которые в настоящий момент невозможно определить при помощи существующих микробиологических методов.

На данный момент определено 17 родов бактерий и 9 видов грибов, которые могут способствовать биодеградации полиэтилена за счет повреждения его поверхности или образования на ней биологической пленки [3; 9; 139].

Если сравнивать активность бактерий и грибов, то можно отметить, что последние показывают более высокую эффективность в процессе биологического разложения полиэтиленовых образцов [140]. Грибы активнее взаимодействуют с гидрофобной поверхностью полиэтилена, а также способны вырабатывать особые ферменты, которые могут растворять даже нерастворимые другими способами волокна [141]. Помимо этого, данный вид микроорганизмов способен образовывать на поверхности образца мицелий. Тонкие ответвления грибницы накрывают большую часть поверхности, что способствует повышению контакта с материалом. В результате процесс биодеградации происходит быстрее по сравнению с воздействием бактериальных штаммов. Еще одной важной особенностью грибов, которая также непосредственно влияет на эффективность их воздействия на структуру полиэтилена, является их способность достаточно быстро приспосабливаться к разным условиям, адаптируя деградационные механизмы в зависимости от количества и доступности питательных веществ и ряда других параметров [104].

В работе [142] описывается эксперимент, при котором на полигонах отходов полиэтилена был выделен плесневый гриб *Aspergillus niger*. При этом была создана

искусственная экосистема, в которой единственным источником углерода был истертый в мелкую фракцию полиэтилен. В результате получилась питательная среда для указанного выше гриба, которая позволила ему использовать этот материал как источник питания. Анализ, проведенный при помощи электронного микроскопа, позволил выделить несколько штаммов плесневых грибов, способных разлагать полиэтилен.

Аналогичный эксперимент можно найти в труде [143]. Исследователи также выделили несколько штаммов грибов, способных разлагать полиэтилен, при помощи создания искусственной среды обитания. При помощи культуры накопления были выделены нужные виды грибов, после чего их колонии были помещены в емкости с полиэтиленовым субстратом. Изменение цвета пробы вокруг колонии штамма позволило понять, что данные микроорганизмы (в частности, *Aspergillus nidulans*) действительно питаются полиэтиленом, разлагая материал на отдельные фракции.

В работе [144] было определено шесть характеристик, которые можно назвать ключевыми для запуска процесса биологической деградации полиэтилена:

- 1) способность (или неспособность) впитывать влагу;
- 2) наличие кристаллической решетки и функциональных групп;
- 3) текстура поверхности;
- 4) изменение механических свойств;
- 5) соотношение количеств макромолекул различной массы в образце.

При этом самым важным фактором, позволяющим заранее оценить степень биодеградации выбранного образца, является именно наличие кристаллической решетки. Поскольку аморфные участки гораздо более доступны для штаммов бактерий или грибов, они гораздо легче подвергаются процессу деградации.

Стоит отметить, что штаммы грибов, способные разлагать полиэтилен, можно встретить в разных условиях. Так, в работе [145] микроорганизмы, способствующие биодеградации полиэтилена, были получены из богатых питательными веществами мангровых почв, а в результате исследования,

проведенного в Японии [146], было обнаружено, что плесневый гриб *Penicillium simplicissimum* также способен разлагать полиэтиленовые образцы.

В работе [144] было представлено исследование, в котором бактерия флуоресцирующая псевдомонада, находясь в водной среде с добавлением 10 % лаурилсульфата натрия и биосурфактана, в течение 90 дней сумела полностью разложить полипропиленовый образец. При этом одним из основных факторов деградации образца было ощутимое окисление материала.

Дальнейшее исследование других представителей рода псевдомонад выявило, что многие из них способны разлагать разные виды пластиков, в том числе полиэтилен и композиты на его основе.

В труде [147] были проведены дополнительные эксперименты, изучающие воздействие штаммов *Brevibacillus* и *Aneurinibacillus*, находящихся в условиях повышенной температуры и влажности (например, на свалках мусора или в очистных комплексах). В результате было выяснено, что данные штаммы также способны достаточно интенсивно разлагать полимеры и композитные материалы на их основе.

1.8. Механизмы биоразложения пластика микробами

Как было указано выше, микробы (бактерии или грибы) способны производить внеклеточные ферменты, которые способствуют разложению различных типов пластмасс. При этом полимеры распадаются до CO_2 и H_2O посредством различных метаболических и ферментативных механизмов [3]. Природа и катализитическая активность ферментов варьируются в зависимости от вида микробов. Например, *Bacillus spp.* и *Brevibacillus spp.* производят протеазы, участвующие в деградации различных полимеров [44; 148–150]. Грибы часто содержат лакказу, катализирующую реакции окисления ароматических и неароматических соединений. Эти микробные ферменты также влияют на скорость биоразложения полимеров. Первичный процесс при биоразложении пластика – это адсорбция микробов к поверхности полимера с последующей колонизацией. Ферментативный гидролиз пластмасс включает два этапа: 1) прикрепление

фермента к полимерной поверхности и, затем, 2) гидролитическое деление. Продукты разложения полимеров (олигомеры, димеры и мономеры) обладают малым молекулярным весом и в конечном итоге превращаются в CO_2 и H_2O в результате минерализации [3]. В аэробных условиях кислород используется бактериями в качестве акцептора электронов с последующим синтезом низкомолекулярных органических соединений, и таким образом CO_2 и H_2O производятся в качестве конечных продуктов. В анаэробных условиях полимеры разрушаются микроорганизмами в отсутствие кислорода. При этом сульфаты, нитраты, железо, диоксид углерода и марганец используются в качестве акцепторов электронов анаэробными бактериями [125].

1.9. Разложение полиэтилена вследствие жизнедеятельности насекомых и их личинок

Некоторые насекомые также способны разлагать синтетические пластики. К примеру, личинки большой восковой моли и южной амбарной огневки (индийской моли) могут разлагать полиэтилены низкой плотности, даже если материал не был подвергнут дополнительной обработке. Эти гусеницы способны разлагать тонкие полиэтиленовые пакеты, превращая материал в органическое соединение (этиленгликоль), которое легко и в короткие сроки разлагается в почве [151]. Поскольку эти насекомые являются главными вредителями пчел, их личинки способны переваривать пчелиный воск, усваивая из него питательные вещества. Аналогичным образом они поступают и с полимерными материалами, которые по факту являются несъедобными. В процессе разложения полиэтилена принимают участие несколько штаммов бактерий, в частности энтеробактеры и отдельные рода бацилл. При этом выяснилось, что они способны аналогичным образом разлагать полимерные материалы и в лабораторных условиях.

Изучением процесса биологической деградации полиэтилена и композитных материалов на его основе при помощи штамма энтеробактер, полученного из кишечного тракта восковой моли, также занимался P. Bombelli и его коллеги [152]. В результате исследования, проведенного при помощи электронного микроскопа,

ученые выяснили, что бактерии уже через две недели после начала эксперимента образовывали колонии на поверхности материала, постепенно разрушая образец.

В молекулярной структуре полиэтиленового образца возникали эфирные и карбонильные функциональные группы, в результате происходило окисление и дальнейшее биологическое разрушение материала [153].

Также участие энтеробактерий (в частности, штамма D1) в процессе биоразложения полиэтилена было изучено в работе [154].

Ученые доказали, что личинки мучного хурщака (мучные черви) тоже способны перерабатывать полиэтилен, метаболизируя его до углекислого газа [155].

1.10. Полимерные композиты с натуральными наполнителями

Исследования синтетических композитных материалов, в состав которых входят компоненты, имеющие биологическую природу (к примеру, крахмал или амилопектин), показали, что данные материалы имеют множество преимуществ перед пластиками, изготовленными исключительно на минеральной основе [156–158].

В работе А. А. Ольхова отмечены важные плюсы композитных пластиков, в состав которых входят биологические компоненты. В частности, это низкая цена и доступность материала, а самое главное – возможность разложения данных пластиков в природной среде биологическими методами [159].

Подобные композитные пластики приобретают уникальные свойства, которые практически не встречаются в полимерах на минеральной основе. К примеру, если при создании полиэтиленового композита используется предварительно пластифицированный при помощи глицерина крахмал, то кристаллическая структура материала изменяется, становясь более аморфной. Подобный пластик становится более уязвимым к биологическому разложению, так как крахмал равномерно распределяется по структуре получившегося полимера. К тому же на его богатой крахмалом поверхности могут найти для себя питание различные микроорганизмы [160].

Чтобы ускорить процесс биологического разложения композитного материала, в его состав включают фотосенсибилизирующие вещества или компоненты, способные к самоокислению. В результате молекулярная структура пластика становится более уязвимой к деструкционным процессам и, в частности, к усвоению и переработке материала в результате жизнедеятельности бактерий и грибов [161]. Примерами подобных композитных полимеров являются полигидроксиалканоаты и полимолочная кислота [162].

Также разработан ряд окисляющих добавок для композитных пластиков, которые способствуют возможности биодеградации материала за счет активного процесса окисления. В состав подобных компонентов входят вещества, которые оказывают определенное воздействие на молекулы, в результате чего молекулярная структура материала начинает активно деградировать под влиянием кислорода или ультрафиолетовых лучей.

Подобные добавки обычно составляют не более пяти процентов общей массы материала, но, согласно проведенным исследованиям, предметы, изготовленные из таких пластиков, могут выделять в окружающую среду микроскопические частицы, которые способны причинять вред здоровью человека и экологии в целом [163–168]. Поэтому о целесообразности использования окисляющих добавок ведутся активные дискуссии. Стоит отметить, что с середины 2021 г. в странах ЕС введен запрет на производство и использование упаковок, в состав которых входят подобные компоненты.

Одним из перспективных методов создания биоразлагаемых полимеров является модификация полимерной матрицы путём введения в структуру основной цепи звеньев, чувствительных к воздействию деструктирующих агентов. Широко используются также оксо-разлагаемые добавки на основе солей переходных металлов кобальта, никеля или железа для придания биоразлагаемости полиолефинам [2; 9]. В естественных условиях разложение таких материалов происходит в два этапа. На первом этапе происходит распад пластикового изделия на фрагменты, индуцированный действием солнечного света и кислорода [169–172]. На втором этапе происходит полное или частичное разложение фрагментов

пластика за счёт жизнедеятельности микроорганизмов [173]. Отметим, что при утилизации отходов в реальных условиях одновременное присутствие всех факторов, необходимых для реализации первого этапа разложения пластика, труднодостижимо. Поэтому, как показывают исследования [174–176], за период времени продолжительностью 350 дней лишь порядка 15 % оксо-разлагаемого ПЭ, помещённого в почву, разлагается до диоксида углерода.

Альтернативным вариантом, получившим в последнее время широкое распространение, является создание композиционных материалов на основе смеси полимера с природными или синтетическими биоразлагаемыми наполнителями [177–180]. Несомненным преимуществом таких материалов является контролируемая устойчивость к действию микроорганизмов, что позволяет получать композиции как более устойчивые к биологическим воздействиям, так и, наоборот, легко биоразлагаемые [178]. Примером таких полимерных композиций являются привитые сополимеры крахмала и метилакрилата, плёнки которых используются для мульчирования почвы в сельском хозяйстве [181].

Также известен ряд полиолефиновых композитов с добавлением природных биоразлагаемых полимеров, таких как полигидроксиалканоаты или полимолочная кислота, требующих определённых условий компостиования [182–184].

Например, биоразлагаемость полимолочной кислоты полностью реализуется только при повышенной температуре (50–60 °C). В свою очередь, материалы на основе полигидроксиалканоатов обладают высокой биоразлагаемостью и биосовместимостью. Однако механические и физические свойства таких материалов довольно плохи, что ограничивает сферу их практического применения. Кроме того, технологические трудности получения полиэфиров путём биосинтеза определяют высокую стоимость материалов, изготовленных на их основе. Для улучшения механических свойств были разработаны смеси биополимеров, трансформированные в микро- или нанофибрillлярные биокомпозитные материалы, в которых биополимер с более высокой точкой плавления действует как армирующий элемент, а биополимер с более низкой точкой плавления действует как матрица. Например, существуют

исследования [9], посвящённые композитам на основе полимолочной кислоты, полученным методом микроинъекций, с содержанием нанофибрилл полибутиленсукцината 10–40 мас. %, 3–10 мас. % полибутиленадипат терефталата, 20 мас. % поликапролактона.

Следует отметить, что добавление натуральных наполнителей к синтетической полимерной матрице может существенно повлиять не только на биоразлагаемость, но и на другие свойства материалов [185–198]. При этом удаётся получать полимеры с улучшенными механическими или термическими свойствами. При этом применение натуральных наполнителей, получаемых из отходов производства сельскохозяйственной продукции, позволяет в значительной степени снизить себестоимость таких материалов, что делает их рентабельность весьма высокой. Так, например, в работе [199] были получены и исследованы композитные материалы на основе ПЭ низкой плотности с наполнением волокнами, получаемыми из шелухи кукурузы. В частности, было изучено влияние компонентов волокна на механические, термические свойства, водопоглощение и кристаллические свойства армированных композитов ПЭ/волокна кукурузной шелухи. Волокна кукурузной шелухи (окружающие кукурузный початок) для исследований были получены на фермерском рынке (провинция Эль-Менуфия, Египет). Кукурузную шелуху сушили, измельчали и просеивали так, что размер частиц составлял не более 125 мкм. Химический анализ кукурузной шелухи выявил следующий состав волокон: целлюлоза 43 %, гемицеллюлоза 31 %, лигнин 22 % и зола 1,9 %. Перед приготовлением композитов все волокна сушили при 80 °С до тех пор, пока содержания влаги не уменьшалось до уровня 1–2 %. ПЭ низкой плотности перемешивали в смесителе (Haake Rheomex TW100, двухшнековый экструдер с взаимно зацепляющимися шнеками, США) при 160 °С и скорости вращения ротора порядка 60 об/мин. Приготовленную смесь удаляли из смесительной камеры, охлаждали и разрезали на мелкие кусочки, подходящие для подачи в пресс. Приготовленные таким образом образцы представляли собой пластины толщиной 3–4 мм. После расплавления термопластической матрицы добавляли порошок кукурузной шелухи и производили перемешивание.

Компрессионное формование образцов выполняли при температуре 175 °С и давлении 5 МПа в течение 5 мин. Затем каждый образец охлаждали под давлением до комнатной температуры. Исследование свойств композитов, полученных таким способом, показало, что механические свойства (модуль и прочность на разрыв) были заметно улучшены за счёт присутствия в составе волокон кукурузной шелухи (Рисунок 3а). При этом твёрдость композитов уменьшалась по мере увеличения содержания волокон. Как видно на Рисунке 3б, водопоглощение композитных образцов увеличивалось за счёт присутствия волокон кукурузной шелухи.

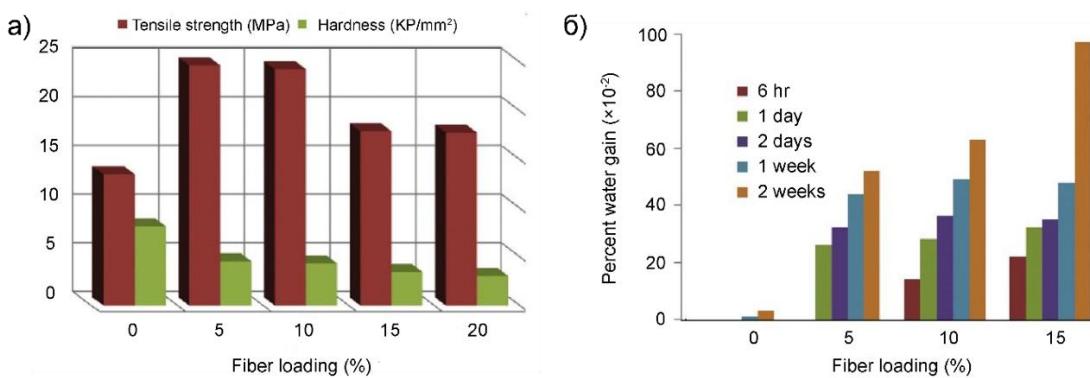


Рисунок 3 – Предел прочности на разрыв и твёрдость (а), процент водопоглощения композитов ПЭ/волокна кукурузной шелухи с различным процентным содержанием волокон (б). По данным [199].

Кроме того, термическая стабильность приготовленных композитов была значительно улучшена по сравнению с образцами исходного ПЭ. Микрофотографии композитов на основе ПЭ и волокна кукурузной шелухи показаны на Рисунке 4. На микрофотографиях ясно видно, что степень загрузки полимерной матрицы волокнами кукурузной шелухи оказывает большое влияние на их внутреннюю структуру. Так, поверхности композитов ПЭ/волокна шелухи кукурузы (содержание волокна 5, 10 и 15 %) демонстрируют гладкую топографию. Это указывает на высокую степень совместимости между полимерной матрицей и волокнами шелухи кукурузы и, как следствие, возникновение композита с модифицированными свойствами. В то же время загрузка полимера 20 % волокна и более ведёт к возникновению сильно неоднородной структуры, что ставит под

сомнение способность волокон модифицировать матрицу полимера при столь значительных загрузках.

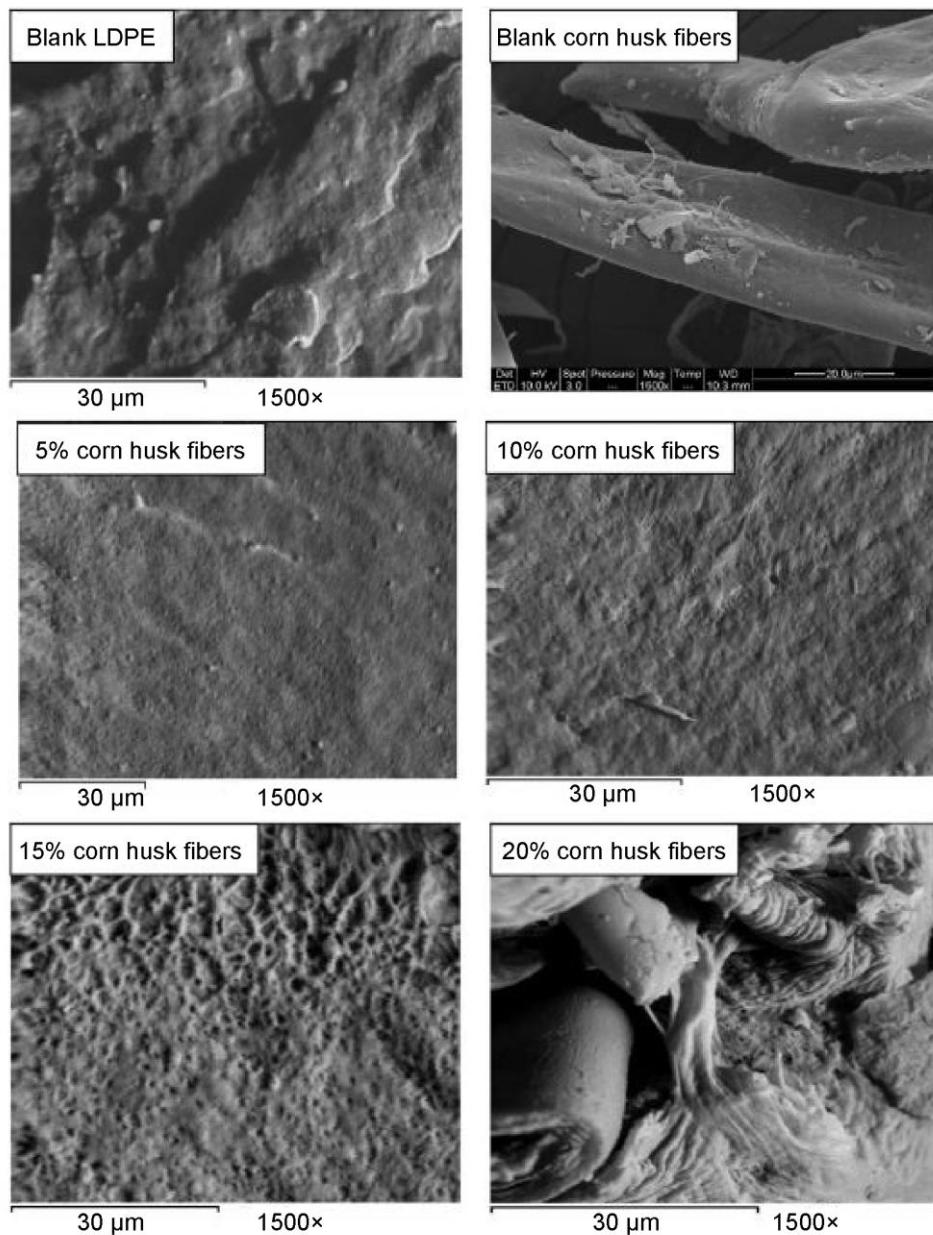


Рисунок 4 – Микрофотографии композитов на основе ПЭ и волокон кукурузной шелухи, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Содержание волокон кукурузной шелухи в композитах варьируется в пределах 0–20 %. По данным [199].

Таким образом, анализ микрофотографий подтверждает данные измерений предела прочности на разрыв, показанные на Рисунке 3а.

В работе [200] приведен пример модификации свойств ПЭ. Здесь для улучшения эксплуатационных свойств ПЭ был использован натуральный

наполнитель на основе золы рисовой шелухи. Для данного исследования использовался ПЭ высокой плотности, производимый компанией Reliance Industries Limited (Индия). Рисовую шелуху собирали на рисовых мельницах, промывали дистиллированной водой для удаления песка и прочих загрязнений и сушили в сушильном шкафу при температуре 100° С. Далее шелуха обжигалась в муфельной печи в течение 6 часов при различных температурах в интервале 500–700 °С. Исследовались композитные образцы, приготовленные как с использованием компатибилизатора (продукт реакции между малеиновым ангидридом и ПЭ в присутствии дикумилпероксида), так и без него.

Для образцов без компатибилизатора использовалась только аморфная зола, полученная обжигом рисовой шелухи при 550 °С. Для приготовления смесей с использованием компатибилизатора, ПЭ высокой плотности, компатибилизатор и зола рисовой шелухи смешивались при температуре 145 °С в системе Thermo Haake Polylab, оснащённой роликовыми роторами. Перед смешиванием зола рисовой шелухи прогревалась в воздушной печи для удаления влаги. При смешивании использовались различные количества золы в пределах 0–2,5 мас. %. При этом количество компатибилизатора оставалось постоянным (15 % от веса всей смеси).

Композиты, полученные без использования компатибилизатора, демонстрировали более низкие механические свойства, чем исходный полимер. Напротив, композиты, полученные с использованием компатибилизатора, имели значительно лучшие механические свойства. В частности, удалось добиться улучшения таких показателей, как предел прочности на разрыв, модуль упругости и удлинение. Также было обнаружено, что композиты с улучшенными свойствами имеют более однородную структуру. Наилучшие механические свойства наблюдались при содержании золы и компатибилизатора 1,5 и 15 % соответственно. Таким образом, была показана возможность использования золы рисовой шелухи в качестве армирующего наполнителя при переработке ПЭ высокой плотности.

Отметим также, что исследования возможности изменения свойств ПЭ путём введения натуральных наполнителей на основе целлюлозных материалов

проводились и в других работах с использованием древесной муки, семян льна, сизала и конопли, а также банановой муки и других наполнителей [201–205].

Состав и основные особенности некоторых биоразлагаемых полимерных композитов с природными наполнителями приведены в Таблице 1.

Таблица 1 – Краткое описание биоразлагаемых полимерных композитов с натуральными наполнителями

Полимерная матрица/добавка	Содержание добавки (мас. %)	Особенности	Ссылка
Полигидроксиалканоаты	0	Высокая биоразлагаемость при повышенных температурах. Механические свойства довольно плохие	[2–4]
Полимолочная кислота	0	Высокая биоразлагаемость при повышенных температурах. Механические свойства довольно плохие	[4]
Полиэтилен/Кукурузная шелуха	5–20	Низкая стоимость, улучшенные механические и термические свойства	[199]
Полиэтилен/Рисовая шелуха	0–2.5	Низкая стоимость, улучшенные механические свойства	[200]
Полиэтилен/Соевый белок	выше 135	Повышенная биоразлагаемость, экологически чистый состав	[201]
Полиэтилен/Натуральный каучук	10–30	Низкая стоимость и простота изготовления. Хорошая биоразлагаемость и приемлемые механические свойства	[206–209]

1.11. Композиты на основе полиэтилена и соевого белка

Для этого обзора особый интерес представляют исследования по созданию биоразлагаемых полимеров с использованием натуральных наполнителей, способных значительным образом ускорять разложение пластика. Одним из примеров такого рода исследований является работа по использованию соевого белка в качестве добавки, ускоряющей биоразлагаемость ПЭ, опубликованная в [210]. В указанной работе использовался коммерческий ПЭ низкой плотности производства Thukral Trading Co. (Индия). ПЭ в виде гранул растворяли в параксилоле и осаждали добавлением метанола. Затем ПЭ облучали в источнике кобальт-60 (BARC, Индия) при постоянной мощности дозы 3,40 кГр/ч. Соевый белок прививали на предварительно облученный ПЭ с пероксидом бензоила в качестве радикального инициатора. Максимальный процент прививки (135 %) был

получен при концентрации пероксида бензоила $2,15 \times 10^2$ моль/л и температуре 70 °С в течение 150 мин. с 0,2 г полиэтилена, 0,3 г соевого белка и 40 мл воды.

Для исследования биоразлагаемости привитого соевым белком полиэтилена, именуемого далее ПЭ/СБ композитом, измерялась потеря веса образцов, помещённых в почву. Для этого 1200 г садовой земли помещали в специальные ёмкости. Взвешенное количество (1 г) каждого из образцов (чистый ПЭ и ПЭ/СБ композит), завёрнутых в синтетическую сетку, помещали отдельно в каждую ёмкость так, чтобы образцы были полностью покрыты почвой. Горшки накрывали алюминиевой фольгой и хранили при комнатной температуре. Измерения веса образцов производилось каждые 10 дней. Результаты этих измерений представлены на Рисунке 5а.

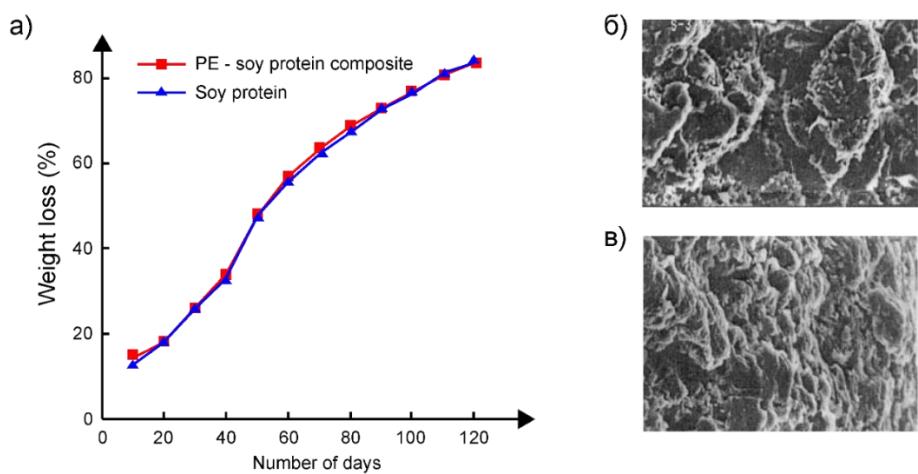


Рисунок 5 – Процент потери веса соевым белком и композитом ПЭ/соевый белок как функция времени пребывания в почве (а). Микрофотографии СЭМ образца композита ПЭ/соевый белок до (б) и после биоразложения в почве (в) (увеличение 2000 \times). По данным [210]

Процент потери веса из-за разложения определяли как разность веса образца, взятого в конкретный день (то есть через каждые 10 дней) и первоначального веса. На рисунке 5 видно, что процентная потеря веса обоих образцов непрерывно увеличивалась на протяжении 4 месяцев и в конечном счёте достигла значений 76 и 74 % для образцов ПЭ/СБ композита и чистого СБ соответственно. Анализ микрофотографий образцов композитов ПЭ/СБ, полученных с применением

сканирующего электронного микроскопа (Рисунок 5б, в), также показал заметные изменения в структуре поверхности образцов в результате их пребывания в почве. Как указывают авторы, снижение процентной потери веса со временем связано с проникновением микроорганизмов в образцы с последующим поглощением влаги. При этом для исходного ПЭ, помещённого в аналогичные условия, потеря веса во всех измерениях составила 0 % даже по истечении 4 месяцев наблюдений. Анализ почвы показал, что почва без образца, а также почва, содержащая образец чистого ПЭ, демонстрировали лишь незначительный прирост количества бактерий за время исследования. За это же время в почве с образцами ПЭ/СБ композитов наблюдался обильный рост бактериальных колоний. Также, сравнивая прирост и уменьшение количества бактериальных колоний с процентной потерей веса полимерными образцами, находящимися в почве, было установлено, что увеличение и уменьшение процентной потери веса происходило параллельно с ростом и уменьшением количества колоний. Эти наблюдения указывают на жизнедеятельность микроорганизмов как доминирующую причину потери веса полимерами со временем [210].

1.12. Композиты на основе полиэтилена и натурального каучука

Смеси каучуков с полиолефинами представляют класс термопластичных эластомеров, широко применяемых в производстве различных технических и потребительских товаров. Основной характеристикой смесей является двухфазность системы. Одна из фаз представляет жесткую полимерную область, которая не плавится при комнатной температуре, но начинает плавиться при повышенных температурах, и другая фаза – мягкая фаза каучука. Такие смеси обладают многими свойствами каучуков и в то же время могут подвергаться технологическим процессам, как термопласти.

Известно небольшое количество научных работ, посвящённых исследованию смесей натурального каучука с крупнотоннажными полиолефинами – полиэтиленом и полипропиленом. При смешении натурального каучука с

полиолефином получается термопластичный натуральный каучук (ТПНК). Свойства такой смеси меняются от мягкого материала до полужесткого [209].

В научной литературе наиболее широко результаты исследования свойств смесей натурального каучука с пластиками представлены авторами из стран, производящих натуральный каучук, в основном, Юго-Восточной Азии [209]. Дополнительное преимущество, стимулирующее исследование в этих странах, – низкая стоимость производимых материалов [208]. Основные направления исследований – анализ физико-механических свойств смесей и улучшение совместимости компонентов.

Свойства термопластичных эластомеров легко варьировать, изменяя состав смеси. В работе [208] авторы изучали влияние состава смеси ПЭНП/НК на механизм разрушения (образование трещин) с использованием сканирующей электронной микроскопии. Содержание ПЭ в смесях менялось от 100 до 30 масс. %. Установлено влияние размеров доменов каучука и перехода к взаимопроникающей двухфазной системе на разрушение смесей.

Однако до сих пор существует проблема технологической совместимости в термопластичных натуральных каучуках, которой уделяется большое внимание. Такие деформационно-прочностные свойства, как модуль упругости и прочность, зависят от свойств компонентов смеси, фазовой морфологии и адгезии между компонентами. Взаимодействие между компонентами играет доминирующую роль в формировании эксплуатационных свойств материалов. Обычно несовместимость НК и термопластика преодолевается путем введения компатибилизатора, например, пероксида, полифункциональных полимеров, или за счет дополнительных технологических операций, например, их подвергают облучению [207].

Авторы работы [206] исследовали влияние третьего компонента, имеющего структурное сходство с полиэтиленом этиленпропилендиенового каучука, на свойства смеси НК (30 масс. %) / ПЭ (70 масс. %). Исследование морфологии с помощью электронного микроскопа показало уменьшение размеров доменов

каучука в тройных смесях, а физико-механические исследования – уменьшение модуля и увеличение прочности материалов.

1.13. Преимущества композитных материалов на основе каучука

Чтобы глубже понять строение и преимущество композитных пластиков, в состав которых входит натуральный каучук, для начала следует рассмотреть особенности производства и химического состава материала

Натуральный каучук – это природный полимерный материал, который изготавливается из сока каучуконосных растений. Хотя известно более двух тысяч каучуконосных растительных культур, для коммерческого производства этого материала в основном используются гевея бразильская и партениум серебристый, причем 99 % всех каучуков, реализуемых на мировом рынке, изготавливаются именно из гевеи [211–217].

Капли сырья экстрагируются, после чего подвергаются свертыванию при помощи муравьиной или уксусной кислоты. Получившуюся массу промывают, высушивают и подвергают процессу вулканизации. Натуральный каучук – полимер изопрена, который отличается отличной эластичностью и высокой прочностью на разрыв. Его молекулярная цепь включает в себя множество звеньев, содержащих по одной двойной связи в цис-конфигурации, но материал, изготовленный из сока гевеи бразильской, содержит по паре добавочных трансизопреновых звеньев в концевых областях. При этом размер частиц каучука в материале может быть различным – от 0,1 до 2 мкм [218].

Помимо базового вещества в состав материала также входят и частицы, которые имеют антислеживающую функцию, сыворотка в жидким виде, а также разные виды белков и смол. Поскольку каучук является натуральным материалом, в его состав входит достаточно много различных органических соединений, в том числе белки, углеводы, жиры и масла, а также кислоты, кетоны и прочие продукты метаболизма каучуконосных растительных культур. Есть в составе материала и неорганические компоненты (в частности, зола и продукты на ее основе) [219].

Благодаря тому, что в состав натурального каучука входит множество органических соединений и компонентов, он легко поддается биологическому разложению, поэтому изделия из этого материала не наносят вред окружающей среде.

В состав натурального каучука преимущественно входят жирные кислоты с длинными молекулярными цепочками (олеиновая и другие) [220]. В другой работе можно встретить информацию о том, что кислоты, в молекулярной структуре которых присутствуют двойные связи, способствуют повышению мягкости и эластичности материала. При их взаимодействии с двусоставными жирными кислотами происходит кристаллизация молекулярной цепи. Чтобы получить чистый материал, следует удалить лишние белки и кислоты, что осуществляется за счет взаимодействия с ацетоном и другими химическими веществами [221].

В своей кандидатской диссертации А. Н. Даутова определила, что концевая группа молекулы натурального каучука включает в себя моно- и дифосфатные функциональные группы, которые связываются с содержащими фосфаты липидами за счет водородной связи [222].

Включение в состав композитного пластика небольших концентраций натурального каучука способствует более активной биодеградации материала. Исследования подобных композитов можно встретить в работах [223–224]. Исследователи изучали физические и механические характеристики, а также способности к биологическому разложению композитных материалов на основе ПЭВД, в состав которых был включен натуральный каучук.

Проведенные исследования показали, что изучаемые образцы пластиков при помещении их в почву уже в первые 90 дней демонстрировали явные признаки деградации (в частности, уменьшение массы). Подобное явление наблюдается и при изучении других композитных материалов с добавлением натурального каучука.

Для анализа скорости и степени биологического разложения чистого натурального каучука и композитов на основе полиэтилена с каучуковыми

добавками измерялась способность образцов поглощать влагу. Также проводилось тестирование с использованием отдельных видов плесневых грибов [225].

Помимо каучука в состав композитных полиэтиленов могут входить и другие натуральные материалы (к примеру, древесная или банановая мука, сизаль и рисовая шелуха). Полученные композиты имели достаточно высокую способность к биодеградации, но при этом снижалась их прочность, а также устойчивость к негативным факторам окружающей среды [162].

1.14. Процесс биологического разложения натурального каучука

Разложение натурального каучука и полимерных композитных материалов на его основе происходит в четыре этапа:

- 1) биологическое разрушение – в результате активной жизнедеятельности организма изменяется молекулярная структура и, соответственно, физические характеристики образца;
- 2) биологическая фрагментация – под воздействием ферментов, выделяемых бактериями или грибами, материал расщепляется на более мелкие составляющие;
- 3) ассимиляция – бактерии употребляют измельченные фрагменты пластика в качестве питательных веществ;
- 4) минерализация – в результате жизнедеятельности микроорганизмов, композитный материал окончательно распадается на простые неорганические вещества (вода, минеральные вещества, углекислый газ).

На скорость и эффективность биологического разложения натурального каучука и композитных материалов на его основе влияют несколько факторов. Основными из них являются:

- 1) молекулярная масса;
- 2) упорядоченность молекулярной структуры;
- 3) присутствие (и количество) функциональных групп;
- 4) особенности входящих в состав добавок;
- 5) вид микроорганизмов, принимающих участие в процессе биологического разложения;

6) наличие (а также особенности) предварительной обработки образца [226].

Процесс биологического разрушения натурального каучука исследуется уже более века. Еще в начале прошлого столетия исследователи изучали процесс биодеградации материала за счет жизнедеятельности бактерий порядка *Actinomycetales*. В результате проведенных экспериментов был выявлен прирост биомассы микроорганизмов, который был возможен только за счет каучукового образца [227].

В 1928 г. в Германии была издана еще одна работа, посвящённая этому вопросу. В результате изучения возможных сценариев разложения содержащегося в натуральном каучуке водорода при помощи микроорганизмов были проведены эксперименты с теми же видами грибов. На подопытных образцах наблюдался шестипроцентный прирост плесени, а также ощутимая и прогрессирующая с течением времени потеря массы самого образца [228].

Через десять лет в СССР был опубликован научный труд, в котором сообщалось о том, что было определено несколько видов бактерий и микроорганизмов (в частности, плесневых грибов рода *Aspergillus* и *Penicillium*). Авторы исследования подтвердили, что данные микроорганизмы способны питаться натуральным каучуком, перерабатывая достаточно большие количества материала [229].

В 1980 г. было проведено еще одно аналогичное исследование. Образцы натурального каучука были помещены в почву, и уже через три месяца их масса сократилась на 40 %, при этом также наблюдалось изменение молекулярной структуры материала. Согласно заявлению авторов работы, причиной такой активной биодеградации образца стала жизнедеятельность одного из видов грибов-аскомицетов [230].

Указанный выше метод оценки степени роста колонии бактерий или грибов на образце – измерение его массы – использовался и во многих других трудах. К примеру, в работе [231] исследователи замеряли вес каучуковых пленок в процессе разрастания колоний микроорганизмов на их поверхности. Наблюданное снижение

веса позволяло сделать вывод о наличии и активности процесса биодеградации образца.

В работе [232] можно найти сведения о том, что синегнойная палочка и сенная палочка также могут разлагать натуральный каучук, используя его для поддержания своей жизнедеятельности.

Еще один труд, посвященный этой теме, описывает эксперименты с использованием пластин из латекса, которые изолировали разлагающие натуральный каучук бактерии от почвенного слоя. В эксперименте использовались актинобактерии рода стрептомицеты. Проведенные исследования стали одним из ключевых моментов, который помог в дальнейшем понять механизм биодеградации натурального каучука, в результате чего стало возможным открытие новых методов переработки и последующей утилизации изделий, изготовленных из этого материала [233].

1.15. Деградация и биодеградация полимерных композиционных материалов

Находясь в процессе эксплуатации в тех или иных условиях, полимерные материалы подвергаются воздействию различных агрессивных факторов, приводящих к их деградации.

Деградация может быть определена как изменение химической структуры полимера, включающее изменение и ухудшение его свойств под влиянием окружающей среды (свет, вода, температура, микроорганизмы).

В зависимости от внешних факторов полимерные материалы могут подвергаться термоокислению кислородом воздуха, фотоокислению под действием дневного света, гидролитической деградации под действием влаги, действию микроорганизмов (бактерий, грибов).

В реальных условиях полимер подвергается одновременному или последовательному воздействию различных факторов. Часто установить роль каждого из них в общей картине процесса деструкции полимера весьма затруднительно, поэтому исследования влияния как отдельных факторов,

обуславливающих процессы старения, так и их последовательности – важная комплексная задача [209; 234].

Уже на стадии переработки в изделие полимерный материал подвергается воздействию ряда технологических факторов (температура, сдвиговые усилия и др.), влияющих на его дальнейшее поведение. Так, например, накопление кислородсодержащих групп, в первую очередь, гидроперекисей, приводит к инициированию процессов деструкции полимерных изделий в процессе их эксплуатации. Термоокислительная деструкция полимеров протекает механизмом цепных радикальных реакций с вырожденным разветвлением. Как и все свободнорадикальные реакции, процесс автоокисления состоит из трех стадий: инициирование, рост и разветвление, передача и обрыв цепи. Продуктом этого первичного цикла является полимерная гидроперекись, которая нестабильна и может распадаться с образованием новых радикалов, которые будут инициировать новые цепные реакции. Гидроперекиси играют ключевую роль в радикальных процессах окисления полимеров. Распад их на радикалы приводит к разветвлению кинетических цепей окисления.

Кроме того, морфология полимера влияет на процесс диффузии и растворения кислорода, который в полиолефинах происходит преимущественно в аморфных областях. А механические свойства полиолефинов в значительной степени определяются зацеплениями проходных молекул, поэтому окисление в этих областях быстро приводит к снижению прочностных характеристик.

При таком виде деструкции наряду с уменьшением молекулярного веса полимера наблюдается изменение его состава вследствие появления карбонильных, карбоксильных, пероксидных и других кислородсодержащих групп [234–236]. Исследованию взаимосвязи термоокислительного старения и изменению физико-механических характеристик ПЭНП посвящена работа [237], которой установлено, что механические свойства ПЭ начинают заметно изменяться после поглощения 0,02 моль кислорода на 1 кг полимера. Полученные зависимости между механическими свойствами ПЭ и концентрацией карбонильных групп дают возможность контролировать стабильность материала.

Световое излучение является важным видом воздействия на полимеры, способное вызвать химические реакции в них. Одним из главных направлений химических превращений является образование свободных радикалов при разрыве связей С – С в главных цепях полимеров или отрыве водорода от углеродных атомов. Дальше развивается серия химических превращений, приводящих к деструкции, сшиванию и другим химическим изменениям макромолекула [238], следовательно, к изменению физических и химических свойств полимеров.

Различные полимеры имеют разную устойчивость к фотодеструкции (разную светостойкость). Легче подвергаются фотодеструкции полимеры, макромолекулы которых содержат хромофорные группы, интенсивно поглощающие излучение в УФ или видимой области спектра. Такими хромофорами служат группы, содержащие подвижные или полярные π -электронные системы: в полимерах это обычно группы С = О, С ≡ Н, ароматические ядра. Это, однако, не означает, что полимеры, не содержащие хромофорных групп, не подвергаются фотодеструкции: такие группы могут содержать примеси, добавки, а также продукты окислительной деструкции полимеров [239]. Поэтому фотодеструкции подвергается даже такой свободный от хромофоров полимер, как полиэтилен. При повышении температуры резко ускоряется процесс деструкции, который в этом случае называется фотолизом.

Облучение растворов полизопрена (натурального каучука) ультрафиолетовым светом в инертной среде приводит к снижению их вязкости, что объясняется образованием более коротких молекул в результате деструкции [240]. В концентрированных растворах после снижения молекулярной массы наблюдается ее рост, обусловленный образованием сетчатой структуры. Данные свидетельствуют о том, что главным химическим процессом при действии УФ света на полизопрен является отрыв водорода с образованием свободных радикалов и дальнейшие его превращения. Таким образом, при облучении полимерных материалов, происходит два процесса – сшивание и разрыв цепи. Первый будет вызывать повышение жесткости облученного материала, в то время как последний уменьшает жесткость.

Невысокая проникающая способность солнечного излучения приводит к тому, что фотохимические реакции развиваются наиболее интенсивно в тонких приповерхностных слоях. Поэтому особенно чувствительны к действию света тонкие пленки из полимеров. Так, пленки из полиэтилена, изделия из полиметалметакрилата, целлюлозы значительно быстрее разрушаются при действии света. Увеличение интенсивности светового потока ускоряет реакции фотодеструкции, что наблюдается, например, при эксплуатации полимеров в южных районах, в горах, где увеличена интенсивность световых потоков и ультрафиолетовых лучей. С точки зрения утилизации полимерных отходов термо- и фотодеструкция может быть использована с определенными практическими целями.

Химическая деструкция полимеров происходит при их взаимодействии с водой, которая включает в объем полимерной матрицы диффузию агрессивной среды и последующие реакции превращения по слабым связям макромолекулы. Механизмы превращений химически нестойких связей, особенности диффузии в полимерах рассмотрены [239–240].

Находясь в контакте с почвой, полимерные материалы могут подвергаться биодеградации под воздействием микроорганизмов – микромицетов и бактерий.

Процесс биодеградации полимера начинается с прикрепления микроорганизмов к его поверхности. На этом этапе важную роль играет гидрофильность поверхности полимерного материала: чем более гидрофильный материал, тем выше адгезия микроорганизмов к нему. Биодеструкция полимерного материала происходит под действием ферментов и органических кислот, выделяемых микроорганизмами. Ферменты являются катализаторами реакций гидролиза или окисления и в случае гидрофильных полимеров дифундируют в полимер через водную среду.

Процесс биодеградации полимеров состоит из двух стадий: на первой стадии происходят изменения в химической структуре полимера, сопровождающиеся изменением его свойств, вторая приводит к образованию диоксида углерода (при наличии кислорода в среде) или метана (при его отсутствии), а также воды [241].

Способность полимеров разлагаться и усваиваться микроорганизмами зависит от ряда их структурных характеристик. Наиболее важными являются химическая природа полимера, молекулярная масса, разветвленность макроцепи (наличие и природа боковых групп), надмолекулярная структура.

Природные и синтетические полимеры, содержащие связи, которые легко подвергаются гидролизу, обладают высокой способностью к биодеструкции [242].

Важным фактором, который определяет стойкость полимера к биоразложению, является величина его молекул. В то время как мономеры или олигомеры могут быть поражены микроорганизмами и служат для них источником углерода, полимеры с большой молекулярной массой устойчивы к действию микроорганизмов.

Не менее значимым фактором, оказывающим влияние на биодеградацию, является надмолекулярная структура синтетических полимеров. Компактное расположение структурных фрагментов полукристаллических и кристаллических полимеров ограничивает их набухание в воде и препятствует проникновению ферментов в полимерную матрицу. Это затрудняет воздействие ферментов не только на главную углеродную цепь полимера, но и на биоразрушаемые части цепи [243].

Полимерные углеводороды, получаемые при переработке нефти, в том числе полиэтилен, деградируют под влиянием света и тепла и практически не разрушаются под воздействием ферментов микроорганизмов. Образующиеся фрагменты пленок полимеров могут долгое время не подвергаться дальнейшему разложению [244–246].

1.16. Особенности процесса биологического разложения полиэтилена и полимерных композитных материалов, созданных на его основе

Полиэтилен – материал, который отличается повышенной устойчивостью воздействию микроорганизмов и, соответственно, к разложению [117]. Существует несколько причин такой стойкости материала:

1) как и все полиолефины, полиэтилен имеет простую молекулярную структуру. В ней отсутствуют структурные фрагменты, которые обычно расщепляются микроорганизмами;

2) полиолефины имеют очень низкий коэффициент растворимости в воде и небольшую поверхностную энергию, поэтому большинство микроорганизмов не способно с ними взаимодействовать.

Даже если фрагмент полиэтиленовой пленки будет около тридцати лет находиться в земле при условии повышенной влажности, его физические и химические свойства останутся практически неизменными. Но это не означает, что этот материал не является биоразлагаемым. Просто живущие в почвенном слое микроорганизмы будут медленнее с ним взаимодействовать – потеря массы и частичное разложение всё-таки происходит, но для ощутимых изменений должны пройти десятки, а то и сотни лет [247].

Процесс биодеградации полиэтилена (как и других полиолефинов) отличается сложностью – точный механизм разложения материала до сих пор до конца не изучен. На процесс разложения материала могут повлиять как активность микроорганизмов, так и физические условия окружающей среды (например, влажность или температура).

1.17. Методика исследований деградации биоразлагаемых композитов

Помимо использования микроорганизмов и микробиомов в исследовании механизмов разложения полиолефинов также применяются физико-химические методы. Возможны и комбинации указанных выше технологий [119].

Физико-химические методики обычно представляют собой термообработку образца или воздействие на него ультрафиолетовых лучей. Оба метода применяются и в комплексе [248].

В результате воздействия указанных выше абиотических факторов происходит сокращение размера полимерной цепи. На поверхности образца образуются карбоксильные и гидроксильные группы, которые способствуют более активному взаимодействию полиэтилена с микроорганизмами или другими

биотическими или абиотическими факторами. Но подобные методики имеют и свои минусы. В результате изменения физико-химических свойств образца ухудшаются его механические характеристики [249].

Но даже при таких условиях на поверхности образца возникала крайне небольшая биопленка микробиома, способного разлагать полиэтилен. В первую очередь это было обусловлено повышенной гидрофобностью и гладкостью поверхности материала [250]. Проведенные эксперименты показали, что ферменты микроорганизмов, способствующие деградации полиолефинов, практически неспособны проникнуть сквозь гидрофобную пленку на поверхности образца [251].

В исследовательской литературе определено несколько факторов, позволяющих оценить степень деградации полиэтилена. В частности, к ним относится изменения химического состава образца, его физических свойств и характеристик поверхности. Существует несколько методов, позволяющих установить факт деградации исследуемого образца:

1) изменение веса – для отслеживания динамики изменения массы экспериментального образца, его взвешивают, после чего помещают в экспериментальные условия, а после определённого времени снова измеряют его вес;

2) метод инфракрасной спектроскопии – исследование позволяет проанализировать изменения химического состава образца и оценить степень его окисления и, соответственно, деградации;

3) термоанализ – если после проведенного эксперимента температура плавления и разложения, а также тепловая емкость образца изменяются, значит, и сама его структура подверглась определенным изменениям;

4) рентгенодифрактометрический метод – исследование дает возможность отследить изменения, произошедшие в кристаллической структуре образца;

5) использование электронного микроскопа – полученные снимки позволяют определить, произошли ли изменения в структуре поверхности образца и, соответственно, понять, происходила ли его деградация;

6) механическое воздействие – если прочность на разрыв и другие физические свойства образца изменились, значит, и его структура в той или иной степени подверглась деградации.

Процесс биологической деструкции происходит за счет того, что ферменты, выделяемые микроорганизмами, способствуют разрыву молекулярных связей. Сначала изменяется структура макромолекулы полимерного материала. Связи внутри цепи разрываются, что способствует возникновению более мелких фрагментов, которые могут перерабатывать бактерии или грибы, используя их в качестве источника пищи. Сама по себе деятельность микроорганизмов далеко не всегда способствует полной деградации пластика. В итоге полимерный материал превращается в воду, минеральные вещества и углекислый газ, которые присутствуют в продуктах выделения, участвующих в процессе биодеградации организмов.

Для того, чтобы образец был полностью разрушен, необходима совокупность двух факторов: достаточного количества бактерий или грибов, а также поддержания условий, поддерживающих их жизнедеятельность на максимальном уровне.

Для оценки степени биологического разложения полимеров используется несколько методик. В частности, показателями процесса деградации полимерного являются определение объема CO_2 , выделенного в результате биоразложения образца, анаэробный, почвенный и модельный тесты, а также ряд других методов.

Основными методиками исследования, позволяющими установить факт и степень биологической деградации полимерного материала, являются:

1) измерение степени кристалличности – поскольку аморфная часть надмолекулярной структуры более подвержена воздействию микроорганизмов, а кристаллическая часть разрушается в последнюю очередь при более глубоких стадиях деградации, методика позволяет установить степень разрушения образца, а также спрогнозировать дальнейший ход его биодеградации [252];

2) термогравиметрия – метод анализа, при котором измеряется изменение массы образца в зависимости от температуры при его нагревании [253];

3) гель-фильтрационная хроматография – анализ позволяет оценить молекулярную массу полиэтиленового образца, подвергшегося воздействию деструкционных факторов [254];

4) сканирующая электронная микроскопия – исследование позволяет оценить состояние поверхности полимерного образца, отслеживая изменения в его текстуре, рельефе и плотности, которые являются свидетельством деструкционных процессов. В частности, в работе отмечалось активное образование биологических пленок на поверхности образца, а авторы работы [255] наблюдали проникновение в гифальную систему;

5) механические испытания – эта методика позволяет оценить уровень физической деструкции полимерного материала, но при этом она не учитывает более тонкие повреждения поверхности, спровоцированные процессом жизнедеятельности грибов или бактерий [256].

Стоит отметить, что измерение степени впитывания жидкости также помогает лучше понимать процесс биологической деградации и окисления пластиков. Обычно полимерные материалы практически не впитывают воду, но композиты на основе полиэтилена и других пластиков способны поглощать до 30 % массовой доли жидкости (при 40 % наполнения) [257–274].

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1. Объекты исследования

Объектами исследования являлись композиции из полиэтилена низкой плотности марки 15803-020 (ПЭНП, ОАО «Нефтехимсевилен», Казань, Россия) с добавлением натурального каучука (НК, марка SVR 3L, Dong Xoai, Вьетнам). Полиэтилен низкой плотности: плотность $0,9190 \pm 0,002$ г/см³; показатель текучести расплава $2,0 \pm 0,5$ г/10 мин.

Натуральный каучук: плотность 0,92 г/см³. В состав 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 2).

Таблица 2 – 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 полизопреном, ассоциируются с формированием белково-полизопренового комплекса. Свободные белковые фрагменты играют роль активного наполнителя.

2.2. Получение композиций

Композиции ПЭНП с НК готовили на лабораторном роторном смесителе типа Brabender. Общий вес навески одного композита составил 25 г.

Процесс смещивания проводили при температуре 140 °С в атмосфере аргона. При частоте вращения ротора 15 об/мин измельченный натуральный каучук

загружали в смесительную камеру. Через 2 мин. добавляли полиэтиленовые гранулы, скорость вращения валков увеличивали до 45 об/мин, далее продолжали перемешивание течение 10 минут. После смещивания полученные композиции извлекали из смесительной камеры и охлаждали до комнатной температуры.

Составы смесей ПЭНП/НК приведены в Таблице 3.

Таблица 3 – Состав композиций

Образец	ПЭНП, масс. %	НК, масс. %
ПЭНП	100	0
ПЭНП/НК 90/10	90	10
ПЭНП/НК 80/20	80	20
ПЭНП/НК 70/30	70	30
ПЭНП/НК 60/40	60	40
ПЭНП/НК 50/50	50	50

Образцы пленок получали из измельченных смесей. Далее прессовались пленочные образцы на лабораторном гидравлическом прессе с электронным блоком для нагрева пластин при температуре 140 °С и давлении 60 кгс/см² на целлофановой подложке. Измельченные образцы смесей были равномерно распределены на подложке. Продолжительность прессования составляла 2 мин. Затем полученные образцы быстро охлаждали в воде при температуре около 24 °С. Толщина полученных образцов составляла 170 ± 10 мкм.

2.3. Методы исследования

В рамках данной диссертационной работы использовался широкий спектр лабораторного аналитического и экспериментального оборудования лаборатории физико-химии композиций синтетических и природных полимеров и центров коллективного пользования ИБХФ РАН и РЭУ им. Г.В. Плеханова.

2.3.1. Измерение краевого угла смачивания

Краевым углом смачивания называется угол между твердой поверхностью и каплей жидкости в точке контакта трех фаз – твердой, жидкой и газообразной.

Величина угла смачивания показывает степень межмолекулярного взаимодействия частиц жидкости и поверхности твердого тела.

Начальной стадией биодеградации полимеров является присоединение (адсорбция) микроорганизмов к поверхности полимера. Поверхность ПЭ, как правило, гидрофобна. Большинство микроорганизмов могут присоединяться к поверхности, если она гидрофильна (Рисунок 6).

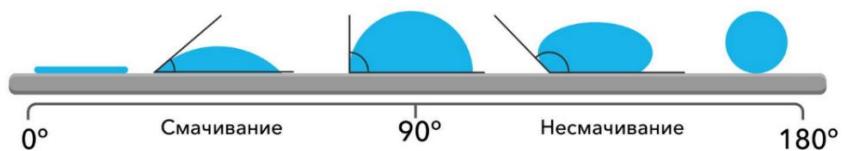


Рисунок 6 – Схема измерения гидрофильности и гидрофобности поверхности

Представляло интерес определить степень гидрофильности поверхности образцов в зависимости от содержания натурального каучука в смеси. О гидрофильности пленок судили по результатам измерения угла смачивания контакта, образовавшегося между каплей воды и поверхностью образца. Угол контакта измеряли с помощью оптического микроскопа М9 № 63649, объектив FMA050, увеличение x50. Обработка изображений была произведена с помощью Altami Studio 3.4.

Капли воды (2 мкл) наносили на три разных участка поверхности пленки с помощью автоматического дозатора. Результатом является среднее значение трех измерений из разных частей образца. Угол контакта (θ) – это угол, который образуется между каплей жидкости и поверхностью твердой или иной фазы. Относительная погрешность измерения составляла от 0,5 до 2 %.

Краевой угол смачивания рассчитывался экспериментально-теоретическим путем по уравнению Юнга как соотношение сил молекулярного притяжения между молекулами жидкости и твердого тела и взаимным притяжением молекул жидкости по формуле (1):

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{ТГ}} - \sigma_{\text{ТЖ}}}{\sigma_{\text{ЖГ}}}, \quad (1)$$

где θ – равновесный краевой угол, град.;

σ_{TG} , σ_{TJ} , σ_{JG} – поверхностные напряжения на границах раздела: твердое тело – газ, твердое тело – жидкость, жидкость – газ, Н/м.

2.3.2. Физико-механические характеристики

Основным показателем потребительских свойств материала являются его механические характеристики [275]. Механические характеристики пленочных материалов определяются параметрами прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве согласно стандарту [276].

Определение прочностных свойств пленочных материалов при растяжении проводили с использованием машины для испытания на растяжение GPUG5 DLC-0,5 DVT Devotrans, Стамбул, Турции. Скорость растяжения составляла 100 мм/мин. Образцы были вырублены из пленок, рабочая длина которых составляла 40 мм. Количество испытательных образцов для каждого типа смеси составляло 7. Предел прочности при растяжении и максимальное относительное удлинение при разрыве определялись по диаграммам растяжения. Предварительно образцы были вырублены из пленок на вырубном прессе согласно стандарту [277].

Среднее значение измеряемого i -ого показателя для j -ого содержания НК масс. Считалось по формуле (2):

$$\bar{x}_j = \sum_{i=1}^{n_j} \frac{x_{ij}}{n_j}, \quad (2)$$

где x_{ij} – значение измеряемого i -ого показателя для j -ого содержания НК масс., n_j – количество повторностей для j -ого содержания НК масс.

Стандартное отклонение для показателя для j -ого содержания НК масс. Считалось по формуле (3):

$$\sigma_j = \sqrt{\sum_{i=1}^{n_j} \frac{(x_{ij} - \bar{x}_j)^2}{n_j - 1}}, \quad (3)$$

Доверительные интервалы для показателя для j-ого содержания НК масс.

Считалось по формуле (4):

$$\bar{x}_j \pm t_{(1-\frac{\alpha}{2}, n_j-1)} \times \frac{\sigma_j}{\sqrt{n_j}}, \quad (4)$$

где $t_{(1-\frac{\alpha}{2}, n_j-1)}$ – критическое значение распределения Стьюдента с $n_j - 1$

степенями свободы и уровнем значимости α .

Таким образом установленные доверительные интервалы показывают ошибку эксперимента. Испытания проводились для исходных образцов, контрольных и выдержаных в почвенном грунте в течение 5 лет.

2.3.3. Метод сканирующей электронной микроскопии

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) была проведена с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA3 (Tescan, Чешская Республика) с проводящим слоем платины на всех образцах. Ускоряющее напряжение составляло 20 кВ. Сканирующие электронные изображения были проанализированы с помощью программного обеспечения Femto Scan Online.

2.3.4. Метод импульсной акустической микроскопии

Ультразвуковые исследования внутренней микроструктуры пленок композита на основе полиэтилена с разной концентрацией натурального каучука проводились на акустическом микроскопе СИАМ-2017, разработанном и сконструированном в лаборатории акустической микроскопии ИБХФ РАН [278], с применением акустической линзы на рабочей частоте 100 МГц и угловой аппретуре (половина угла раскрытия) 11°. Импульсы напряжения подаются на пьезоэлектрическую пластину в акустической линзе, которая была закреплена в

прецизионной механической сканирующей системе (ось XYZ) с шагом сканирования 5 мкм (воспроизводимость положения линзы составляет 0,5 мкм). При сканировании образца линзой ультразвуковой луч проходит через водную иммерсию, отражается от поверхности и дна образца, элементов внутренней структуры, принимается той же акустической линзой. Полученные сигналы оцифровываются 12-битным АЦП с частотой дискретизации 1 ГГц (2×500 МГц) и усредняются до 8 раз в каждой точке наблюдения. Полученный эхо-сигнал включает в себя разрешенные по времени эхо-сигналы, исходящие от элементов или границ, расположенных на разной глубине внутри объема образца.

2.3.5. Метод атомно-силовой микроскопии

Измерения методом атомно-силовой микроскопии проводились на микроскопе NanoScope V Multi-mode (Bruker, США) в полуконтактном режиме с использованием поликремниевых кантileверов Tips Nano (резонансная частота 77 кГц, добротность 300). Все изображения были получены с помощью программного обеспечения FemtoScan Online (Центр перспективных технологий, Россия, версия 2.3.220). Средняя шероховатость (Ra) и средняя квадратичная шероховатость (Rq) измерялись по стандартной методике с использованием программного обеспечения «FemtoScan». Измерения проводились вдоль направления сканирования по пяти сечениям.

2.3.6. Метод исследования биодеградации образцов

Почва является основной средой обитания микроорганизмов. Наиболее насыщенный слой почвы находится на глубине 5–15 см (аэрированный слой), в 1 г которого содержится до 10^8 микроорганизмов. Кроме того, как правило, чем больше органических остатков в почве, тем больше микроорганизмов в ней содержится [279–282].

В связи с этим представлялось важным провести исследование на способность к биодеструкции образцов в лабораторных условиях. После выдержки в почвенном грунте образцы исследовались следующими методами: контроль изменения веса, метод оптической микроскопии, метод сканирующей электронной

микроскопии, метод инфракрасной спектроскопии и исследование молекулярной массы образцов методом гель-проникающей хроматографии.

2.3.6.1. Тест на биодеградацию образцов в лабораторных условиях

Для изучения биодеструкции испытуемых материалов проводили почвенный тест с использованием восстановленного почвенного грунта, моделирующего реальную почву. Почвенный грунт для испытаний готовился согласно ГОСТ 9.060 [283] из садовой земли, песка и конского навоза, взятых в равных количествах по массе. С помощью регулярного полива и замера влагоемкости (замер влажности осуществлялся специальным тест-измерителем влажности почвы ЕТР-301) почвы поддерживали на уровне $60 \pm 5 \%$, что является оптимальным для биологической активности микроорганизмов. Почва помещалась в ящики размером $40 \times 50 \times 35$ см и хранилась с поддержанием постоянной температуры воздуха 22 ± 2 $^{\circ}\text{C}$ в комнате. Пленочные образцы вертикально погружали в центр объема почвы и выдерживали в течение 6, 12, 17, 24, 31, 42 и 60 месяцев.

Далее через каждый временной интервал образцы извлекали из почвенного грунта, очищали от земли и доводили до постоянной массы на воздухе. После чего проводилась визуальная оценка (изменение цвета, потеря прозрачности) композитов, анализ изменения массы образцов, изменение химического состава, а также оценка развития изменения структуры, бактериального и биообрастания образцов.

Визуальная оценка проводилась путем сравнения изменения цвета образцов и потери прозрачности.

Изменение массы образцов рассчитывалось по следующей формуле (5):

$$\Delta m_i = \frac{m_{\text{h}} - m_i}{m_{\text{h}}} \times 100 \% \quad (5)$$

где Δm_i – относительная потеря веса, m_{h} – начальный вес образца, m_i – масса образца после его выдерживания в почве.

2.3.7. Оптическая микроскопия

Определение степени равномерности распределения фазы натурального каучука в полиэтиленовой матрице, а также степени развития микромицетов на поверхности образцов проводили с использованием оптического микроскопа с увеличением 200 \times в режиме проходящего света Olympus BX43 (Olympus, Япония, Токио) и оптического микроскопа Axio Imager Z2m (Carl Zeiss, Oberkochen, Германия) в проходящем и отраженном свете (при увеличении 100 \times и 200 \times). Изображения были записаны как микрофотографии.

2.3.8. Метод исследования водопоглощения образцов

Водопоглощение – поглощение образцом воды при погружении в водную среду. Способность материала поглощать воду может характеризовать его способность к биоразлагаемости, поскольку для развития микроорганизмов необходимо наличие влаги [284].

Степень водопоглощения пленок определяли в дистиллированной воде при (30 \pm 2) °С в течение 55 дней. Способ заключается в определении изменения массы и внешнего вида образца после выдержки в модельной среде (дистиллированной воде) через указанные интервалы времени. Измерения проводились ежедневно до достижения равновесного водопоглощения.

По результатам расчетов строили кинетические кривые водопоглощения и определяли равновесное водопоглощение для всех образцов.

На 55 сутки выдержки в воде образцы достигали постоянной массы. Далее рассчитывали степень равномерного водопоглощения по формуле (6):

$$\alpha = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \%, \quad (6)$$

где m_1 – исходная масса образца, m_2 – масса образца после воздействия воды.

2.3.9. Исследование образцов методом инфракрасного спектроскопического анализа

Изменения химического состава образцов определяли посредством ИК-спектроскопического анализа, используя ИК-Фурье спектрометр Perkin Elmer Spectrum 100 (Германия) при температуре $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ в проходящем свете в области $4000\text{--}450\text{ cm}^{-1}$.

2.3.10. Исследование образцов методом термогравиметрического анализа

Для того чтобы оценить влияние температуры на механизм термической деструкции образцов было проведено исследование методом термогравиметрического анализа (ТГА) с помощью прибора синхронного термического анализа Mettler Toledo TGA/DSC3+ (Швейцария) в динамических условиях нагревания при скорости нагревания $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере азота 20 мл/мин. Навеска образца составляла 4-5 мг.

2.3.11. Исследование теплофизических параметров методом дифференциальной сканирующей колориметрии

Определение теплофизических параметров плавления ПЭНП (энталпии, температуры плавления и степени кристалличности) в смесях с НК проводили с помощью сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе Netzsch 214 Polyma (Netzsch, Selb, Германия). Образец массой около 10 мг плотно закрывали в алюминиевом контейнере и помещали в ячейку калориметрической камеры. Пустой контейнер, равный по весу с точностью до 0,5 мг, помещали в ячейку сравнения. Эндотермы плавления регистрировались в диапазоне температур $0\text{--}140^\circ\text{C}$ при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Для калибровки температуры и энталпии плавления использовали стандартный образец индия (In) (удельная теплота плавления $\Delta N_{\text{sp}} = 28,4419\text{ Дж/г}$; $T_m = 156,6^\circ\text{C}$). Температуру плавления определяли по максимуму эндотермического пика плавления образца, теплоте плавления, в соответствии с площадью пика плавления, ограниченной базовой линией по формуле (7):

$$\chi = \frac{\Delta H}{H_{\text{пэнп}}} \times 100 \%, \quad (7)$$

где ΔH – энталпия плавления, $H_{\text{пэнп}}$ – энталпия плавления идеального кристалла ПЭНП, 293 Дж/г.

2.3.12. Исследование свойств методом электронного парамагнитного резонанса

В данной работе изучение молекулярной динамики проводили на автоматизированном спектрометре ЭПР-В (Федеральный исследовательский центр химической физики РАН, Москва). Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) X-диапазона регистрировались и обсчитывались, получая данные о молекулярной динамике в полимерных образцах. Значение мощности СВЧ не превышало 1 мВт (во избежание эффектов насыщения). Амплитуда модуляции не превышала 0,5 Г (всегда была меньше ширины резонансной линии). В качестве спинового зонда был использован стабильный нитроксидный радикал TEMPO. Радикал вводили в волокна из газовой фазы при температуре 50 °С в течение 30 мин. Путем интегрирования спектров ЭПР определяли концентрацию радикала в полимере. Эталоном был вакуумированный раствор TEMPO в CCl_4 с концентрацией радикалов $\sim 1 \times 10^{-3}$ моль/л. Равновесную концентрацию адсорбированного радикала в образцах одинаковой массы рассчитывали с помощью программного обеспечения Brucker (Winer). В процессе снятия спектров фиксировали усиление, взвешивали образец, затем в программе Origin был сделан расчет концентрации радикала в каждом образце.

Для расчета времени корреляции вращения нитроксильных радикалов в интервале $5 \times 10^{-11} < \tau < 1 \times 10^{-9}$ из экспериментальных спектров использовали формулу (8):

$$\tau = \Delta H_+ \times [(I_+/I_-)^{0.5} - 1] \times 6.65 \times 10^{-10}, \quad (8)$$

где ΔH_+ – ширина компоненты спектра, расположенной в слабом поле, I_+/I_- – соотношение интенсивностей компонент в слабом и сильном поле. Ошибка измерения τ составляла $\pm 5\%$.

В интервале $1 \times 10^{-9} < \tau < 7 \times 10^{-9}$ времена корреляции можно вычислять следующим образом. Вначале из экспериментального спектра по формуле, приведенной выше, находят эффективное (приближенное) время корреляции, а затем с помощью номограммы определяли истинное время корреляции.

2.3.13. Исследование молекулярной массы образцов до и после выдержки в лабораторном почвенном грунте

Навеску образца около 15–18 мг (точная навеска) растворяли в 8 мл трихлорбензола при температуре 160 °С в течение 2-х часов. После растворения горячий раствор фильтровали с помощь системы для фильтрации, входящей в комплект станции пробоподготовки Agilent PL SP-260 VS в 2 мл виалу для анализа.

Образцы полимеров анализировали на приборе Agilent PL-GPC 220 с использованием 3-х последовательно соединенных колонок Agilent PLGel Olexis 300×7,5 мл.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Исследование основных свойств композитов

3.1.1. Исследование распределения частиц натурального каучука в патрице полиэтилена

Полиолефины являются наиболее распространенным типом полимеров, получаемых полимеризацией и сополимеризацией ненасыщенных углеводородов (этилена, пропилена, бутилена и др.). Около 50 % производимого в мире этилена используется для производства полиэтилена. Наиболее актуальное значение имеет приданье свойств биоразлагаемости крупнотоннажным промышленным полимерам, среди которых полиолефины (полиэтилен, полипропилен и др.) [285–286]. Важным фактором, как было отмечено выше, определяющим стойкость полимера к биоразложению, является величина его молекул. Мономеры, пораженные микроорганизмами, служат для них источником углерода, в то время как полиолефины с большой молекулярной массой достаточно устойчивы к действию микроорганизмов. В материале необходимо активировать процессы деградации, которые приведут к снижению молекулярной массы полимера и возникновению низкомолекулярных биоассимилируемых частей [287]. Перспективным направлением исследований в данной области является создание композитов на основе синтетических полимеров и биоразлагаемых природных наполнителей, добавление которых в матрицу синтетического полимера позволяет получать материалы, способные ускоренно разлагаться в условиях окружающей среды.

Этилен может быть полимеризован несколькими способами. В зависимости от этого полиэтилен делится на полиэтилен высокого давления или полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), полиэтилен низкого давления или полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), а также линейный полиэтилен.

ПЭНП представляет собой термопластичный полимер, полученный полимеризацией мономера этилена под действием высоких температур (до

1800 °C), давления до 3000 атмосфер и при участии кислорода. ПЭНП – это легкий, прочный, эластичный материал, используемый во многих сферах деятельности современного человека. ПЭНП имеет относительно слабые внутримолекулярные связи и, следовательно, более низкую плотность, чем другие типы полимеров.

По своей структуре и свойствам (несмотря на то, что используется один и тот же мономер) ПЭНП, ПЭВП и линейный полиэтилен различаются и, соответственно, используются для различных задач. ПЭНП – это мягкий материал, ПЭВП и линейный полиэтилен имеют жесткую структуру. Различия также проявляются в плотности, температуре плавления, твердости и прочности. Свойства ПЭНП во многом определяются степенью разветвленности, которая характеризуется количеством разветвлений на 1000 атомов углерода.

Натуральный каучук является продуктом растительного происхождения. Растения, в которых содержится каучук, весьма распространены в природе. К ним принадлежат кок-сагыз, тау-сагыз, а также бразильская гевея – дерево, из которого добывается почти все количество обращающегося на мировом рынке натурального каучука.

Основными потребителями НК сегодня являются шинная промышленность, авиация, медицина и медицинская промышленность. Натуральный каучук – биополимер, представляет собой на 91–96 % стереорегулярный цис-полиизопрен. Благодаря регулярному расположению изопентеновых звеньев в 1,4-цис-положении натуральный каучук обладает низкими температурами хрупкости и стеклования (около –70 °C). В состав 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. Молекулы белка или их фрагменты, ковалентно связанные с полиизопреном, ассоциируются с формированием белково-полиизопренового комплекса. Свободные белковые фрагменты играют роль активного наполнителя [288].

Наиболее актуальное значение имеет приданье свойств биоразлагаемости крупнотоннажным промышленным полимерам, среди которых полиолефины

(полиэтилен, полипропилен и др.). Смешивание полимеров, таких как полиэтилен и натуральный каучук, характеризуется термодинамической нестабильностью системы из-за значительных различий в структурной организации и свойствами полукристаллического полиэтилена и аморфного НК. Смешивание таких компонентов влияет на кинетику процессов кристаллизации полукристаллического компонента [239], что во многом определяет свойства композита. Этот подход используется при упрочнении, для контроля фазовой структуры, для повышения ударной вязкости и для направленной модификации полимерных композитов.

В связи с этим представляет большой интерес изучение характера распределения частиц каучука в матрице ПЭНП. Для определения равномерности распределения фазы натурального каучука в полиэтиленовой матрице поверхность образцов исследовали с помощью оптической микроскопии. На Рисунке 7 показаны микрофотографии исходных образцов поверхности образцов при увеличении в 200 раз.

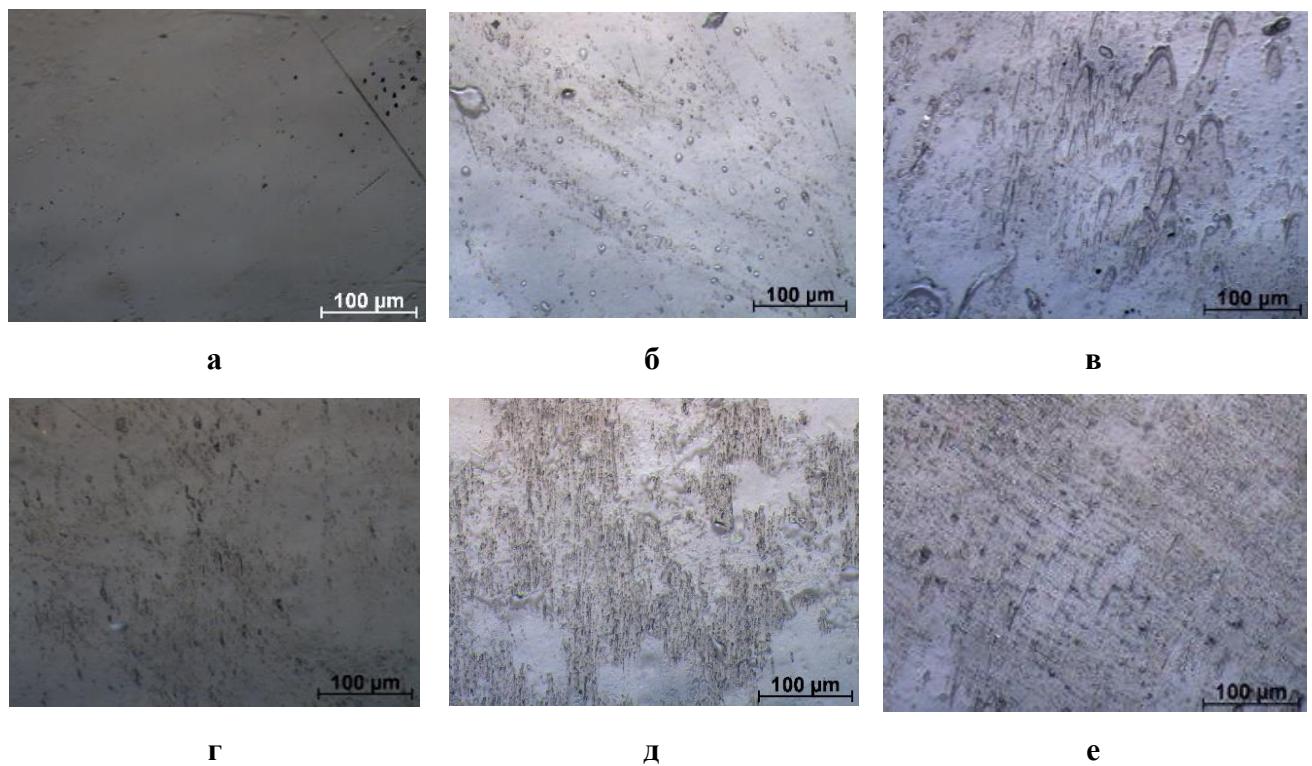


Рисунок 7 – Микрофотографии исходных образцов: ПЭНП 100 (а), ПЭНП/НК 90/10 (б), ПЭНП/НК 80/20 (в), ПЭНП/НК 70/30 (г), ПЭНП/НК 60/40 (д), ПЭНП/НК 50/50 (е)

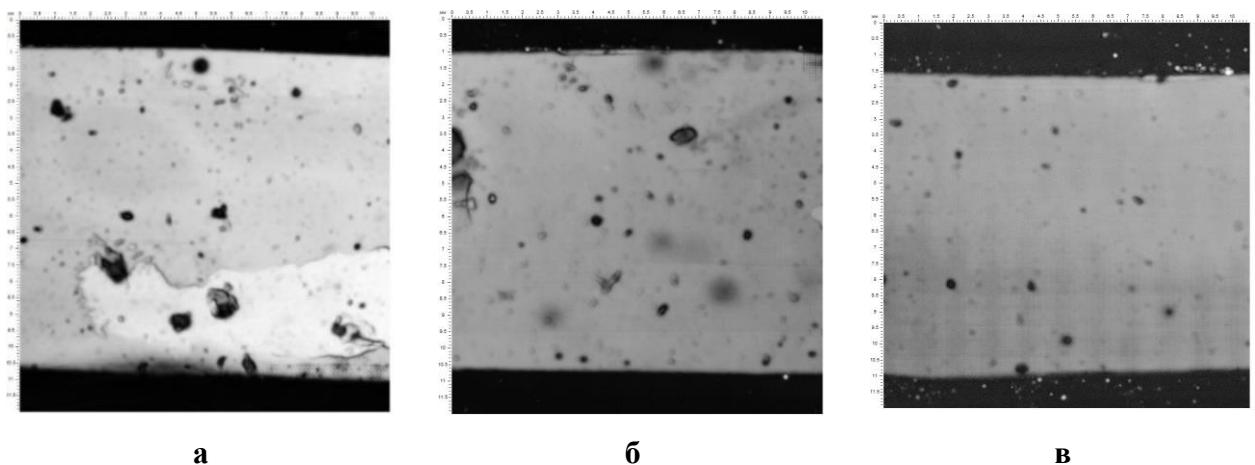
При низких концентрациях, независимо от качества и продолжительности перемешивания, каучук образует крупные частицы в матрице ПЭНП, при этом с увеличением концентрации НК средний размер таких включений уменьшается, достигая минимума при концентрации ПЭНП/НК 50/50. Также следует отметить характерное изменение 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%. Увеличение площади раздела компонентов приводит к росту неравновесности системы. Кроме того, как показано в исследованиях школы С.Н. Журкова [289–290] 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 [291–292] перенапряженные связи обладают повышенной реакционной способностью в деструктивных процессах, включая окислительные реакции.

Установлено, что каучук имеет характерные особенности распределения в структуре ПЭНП [293–295].

Ультразвуковые исследования внутренней микроструктуры пленок композита на основе полиэтилена с разной концентрацией натурального каучука показали, что в объеме образцов вне зависимости от наличия наполнителя, присутствуют воздушные микроскопические полости (пузырьки). Результат представлены на Рисунке 8.

С-скан нижняя граница образца

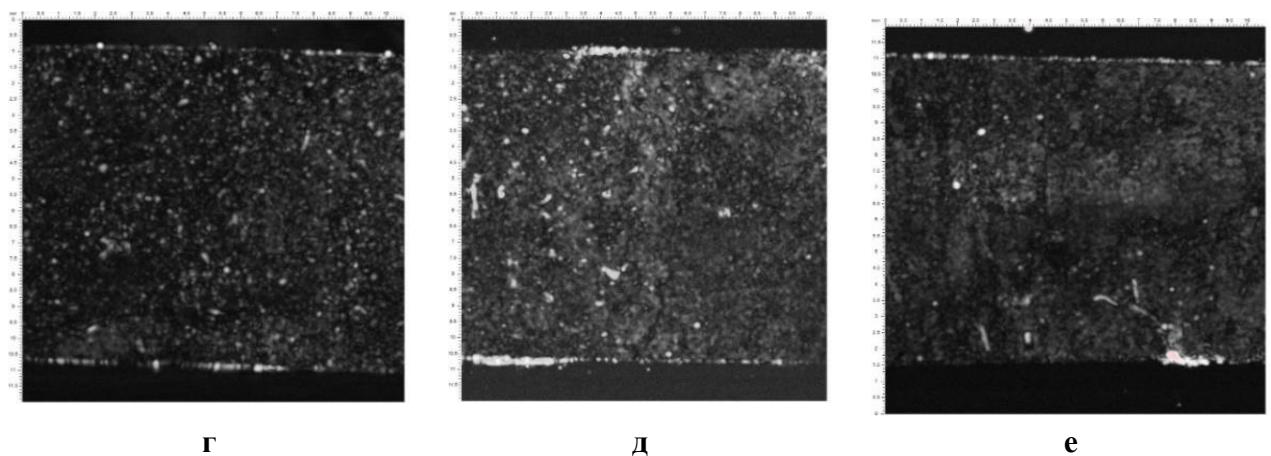


а

б

в

С-скан внутренняя структура



г

д

е

Рисунок 8 – Ультразвуковые изображения нижней границы исходных образцов: ПЭНП/НК 90/10 (а), ПЭНП/НК 70/30 (б), ПЭНП/НК 50/50 (в); внутренней структуры образцов: ПЭНП/НК 90/10 (г), ПЭНП/НК 70/30 (д), ПЭНП/НК 50/50 (е).

Расширенные воздушные полости, видны как темные акустические тени на С-сканах нижней границы образцов. В объеме образцов с минимальной концентрацией каучука, образцы ПЭНП/НК 90/10 (Рисунок 8а, 8г), хорошо

отображены раздельные частицы и конгломераты наполнителя. За счет малой концентрации они отчетливо различимы на фоне полимерной матрицы, кроме того, часть конгломератов содержит воздух, что также сказывается на ясном отображении частиц в объеме. С ростом концентрации каучука в полиэтилене, наблюдается несколько физических эффектов [296].

Однородному распределению наполнителя по объему, за исключением видимых, крупных частиц каучука, свидетельствует минимальный разброс значений скоростей звука по образцу.

Во-первых, спад амплитуды отраженного от верхней границы эхосигнала вследствие увеличения на поверхности образцов частиц каучука, обладающего меньшим акустическим импедансом (справка. Акустич. импеданс – произведение плотности и скорости звука в материале, из соотношений импедансов контактирующих сред рассчитываются коэффициенты отражения и прохождения ультразвука на границах) (Рисунок 9).

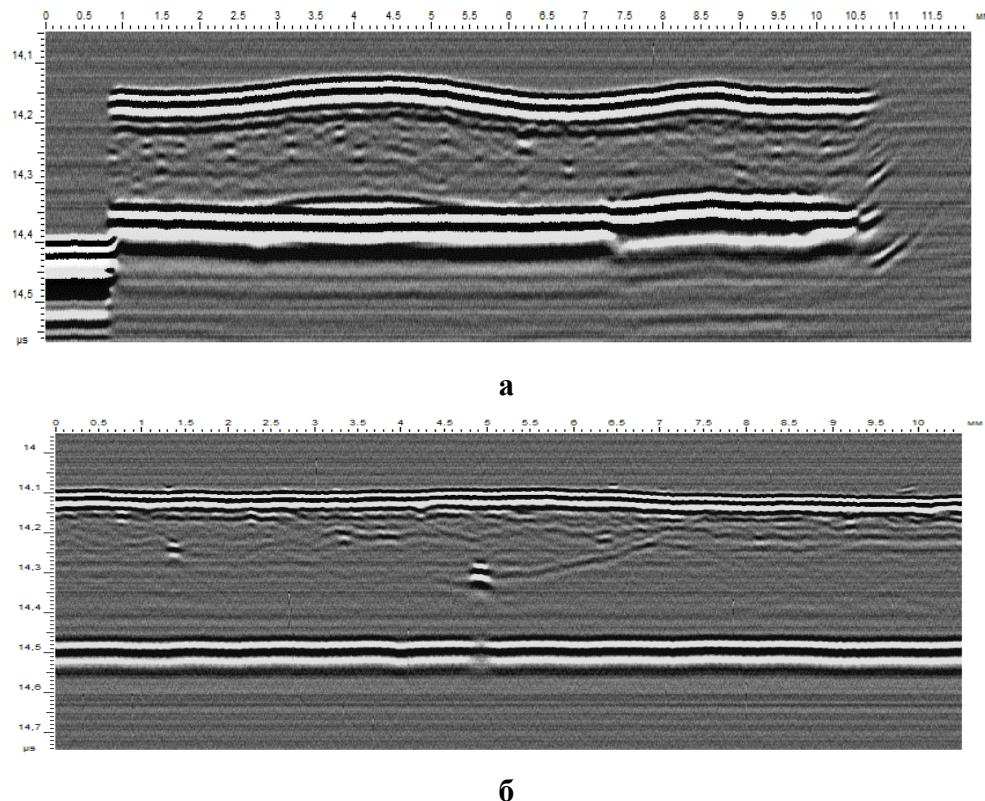


Рисунок 9 – Ультразвуковые вертикальные изображения исходных образцов: ПЭНП/НК 90/10 (а), ПЭНП/НК 50/50 (б)

Во-вторых, наблюдается снижение скоростей распространения продольных с ростом концентрации наполнителя (Таблица 4).

Таблица 4 – Значения скоростей звука

Образец	Скорость звука, м/с
ПЭНП	2000 ± 10
ПЭНП/НК 90/10	1900 ± 10
ПЭНП/НК 70/30	1830 ± 10
ПЭНП/НК 60/40	1700 ± 10
ПЭНП/НК 50/50	1470 ± 10

Крупные частицы каучука создают искажения нижней границы образцов на вертикальных изображениях (В-сканы) и тени на изображениях (С-сканах) нижних границ пленок [297]. Данные изображения также содержат тени, созданные крупными воздушными включениями в объеме образца и пузырьками, зависшими в иммерсии (акустическом геле на водной основе) над поверхностью.

3.1.2. Оценка характеристик полученных композитов методом атомно-силовой микроскопии

Шероховатость поверхности является важной топографической характеристикой поверхности материала, играющей ключевую роль в способности микроорганизмов к адгезии к ней. Среднеарифметическое значение шероховатости (R_a) и среднеквадратичное отклонение высоты профиля от средней линии (Rq) представлены в Таблице 5 и наглядно демонстрируют изменение микрорельефа поверхности.

Таблица 5 – Характеристика шероховатости систем ПЭНП/НК

Образец	R_a , нм ± SD (n = 5)	Rq , нм ± SD (n = 5)
ПЭНП	30.52 ± 3	38.25 ± 4
ПЭНП/НК 90/10	18.88 ± 2	22.86 ± 2
ПЭНП/НК 50/50	18.14 ± 2	21.27 ± 2

Введение НК, независимо от концентрации, приводит к снижению Ra и Rq, что свидетельствует о сужении функции распределения высот и более гладкой поверхности [296].

Особый интерес представляют изображения поверхности, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии (Рисунок 10).

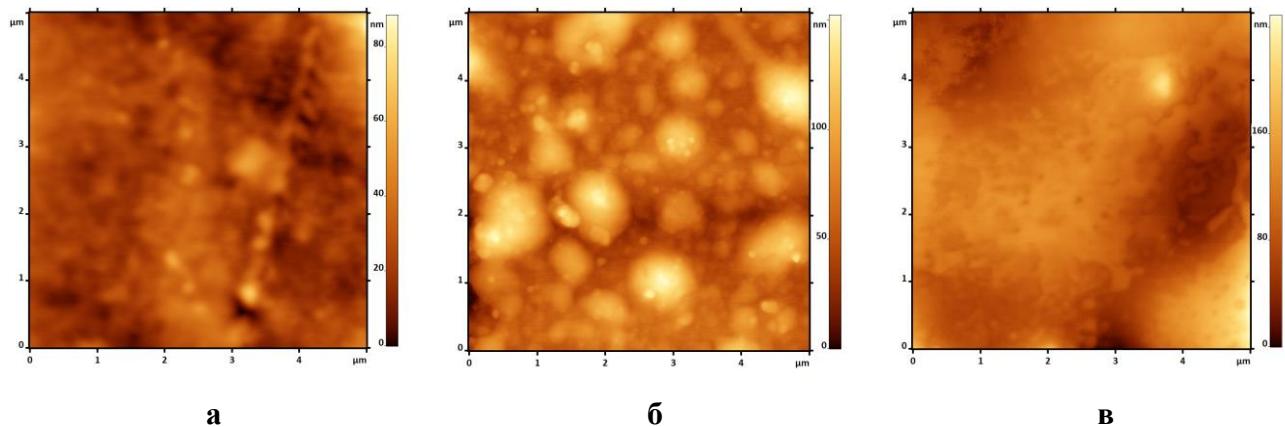


Рисунок 10 – АСМ фотографии образцов ПЭНП/НК, где соотношение компонентов составляло: 100/0 (а), 90/10 (б), 50/50 (в) соответственно

Показано, что при введении 10% НК гладкая, однородная поверхность ПЭНП приобретает вид структуры с чётким разделением двух фаз: каучука и ПЭНП. Видна яркая межфазная граница. На микрофотографии, полученной с помощью АСМ, видны агломераты НК. В случае 50% НК агломераты не наблюдаются, а скорее взаимопроникающая структура, что согласуется с данными фазово-контрастной микроскопии. Чёткой границы между ПЭНП и НК нет. Рост концентрации НК выше 20% ведет к формированию взаимопроникающей структуры по типу сетка в сетке. Учитывая отсутствие сильного межмолекулярного взаимодействия или химической сшивки между НК и ПЭ следует предположить, что между компонентами композита может присутствовать заметное межфазное пространство. Именно это межфазное пространство отвечает за водопоглощение композита, влияет на механические свойства системы. Однако, когда размеры частиц НК в композите становятся не только малы по размеру, но и количественно сопоставимы с матрицей, то наблюдается реорганизация этой области контакта двух материалов. Такая реорганизация заметно, как на акустической микроскопии

в объеме образца, так и на АСМ микроскопии на поверхности [296]. Между ПЭНП и НК нет четкой границы, что, свидетельствует об отсутствии резкого межфазного перехода, который может почувствовать прибор, но при этом в фазовом контрасте видно присутствие двух материалов, различающихся по природе (светлый и темный), формирующих взаимопроникающую систему.

3.1.3. Оценка характеристик полученных композитов методом сканирующей электронной микроскопии

СЭМ снимки сколов для анализа поперечного профиля исходных пленок ПЭНП/НК представлены на Рисунке 11. Срез пленочных образцов ПЭНП (Рисунок 11а) демонстрирует равномерную структуру с гладким рельефом в зоне скола.

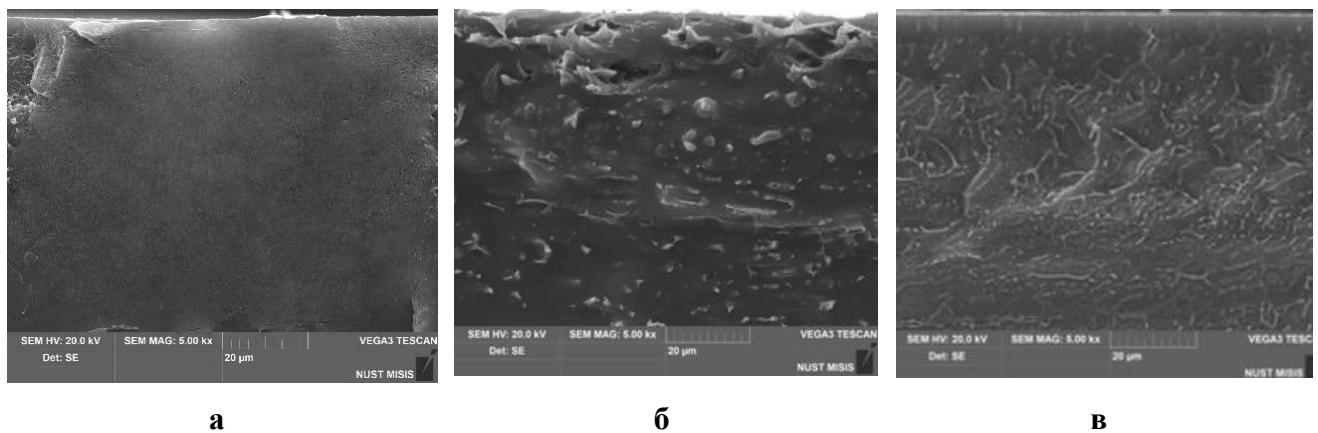


Рисунок 11 – СЭМ фотографии образцов ПЭНП/НК, где соотношение компонентов составляло: 100/0 (а), 90/10 (б), 50/50 (в) соответственно

При введении 10 масс. % НК на сколе становятся хорошо заметны крупные включения НК, разнообразные по форме, включая вытянутые продолговатые включения в поперечнике [296]. Однако при достижении концентрации НК в 50 масс. % 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».

3.1.4. Определение деформационно-прочностных характеристик исходных композиций

Введение наполнителей в полимеры сопровождается формированием нового набора свойств композиции. Межфазные взаимодействия определяют структурные особенности пограничного слоя, характер молекулярной упаковки, молекулярную подвижность, морфологию и другие свойства [44]. Поскольку в данной диссертационной работе использовались образцы композиционных пленок, это представляло интерес для изучения их деформационно-прочностных свойств при растяжении. Свойства полимерных смесей, в том числе механические, определяются их структурой и разнообразием физических и химических взаимодействий компонентов на границе раздела фаз. Результаты влияния состава смесей ПЭНП/НК по таким параметрам, как предел прочности при растяжении и максимальное относительное удлинение представлены в Таблице 6.

Таблица 6 – Физико-механические характеристики образцов

Образец	Относительное удлинение, %	Прочность при разрыве, МПа
ПЭНП	625 ± 9	$15,2 \pm 0,5$
ПЭНП/НК 90/10	120 ± 12	$6,3 \pm 0,3$
ПЭНП/НК 80/20	260 ± 14	$6,5 \pm 0,2$
ПЭНП/НК 70/30	330 ± 13	$6,4 \pm 0,2$
ПЭНП/НК 60/40	340 ± 11	$4,8 \pm 0,2$
ПЭНП/НК 50/50	450 ± 8	$3,9 \pm 0,1$

Несмотря на то, что каучук обладает высокими эластичными свойствами, его добавление в композит ПЭНП/НК приводит к снижению прочности на 50–74 % и к снижению относительного удлинения на 45–80 % [297–299]. Более того, наиболее интересным результатом является изменение относительного удлинения, поскольку этот показатель изменяется нелинейно, достигая экстремума при концентрации 90/10 [300–304]. Однако данные показатели являются хорошими и удовлетворительными в сравнении с другими дисперсными наполнителями, известными из литературы.

3.1.5. Исследование гидрофильности поверхности

Начальной стадией биодеградации полимера является прикрепление (адсорбция) микроорганизмов к поверхности полимера. Поверхность ПЭНП, как правило, гидрофобна. Большинство микроорганизмов могут прикрепляться к поверхности, если она гидрофильна. Важной задачей является гидрофилизация поверхности гидрофобного ПЭНП, которая может быть решена за счет введения НК. Представляло интерес определить степень гидрофильности поверхности образцов в зависимости от содержания НК. Гидрофильность пленок оценивали на основе измерений угла контакта, образованного между каплей воды и поверхностью образца. Капли воды наносили на три разных участка поверхности пленки. Результатом является среднее значение трех измерений, проведенных в разных местах. Относительная погрешность измерения составляла от 0,5 до 2 %. Установлено, что угол смачивания уменьшается на 35 % по мере увеличения концентрации НК, обеспечивая более высокую гидрофильность поверхности композита [305–306]. Результаты показаны на Рисунке 12.

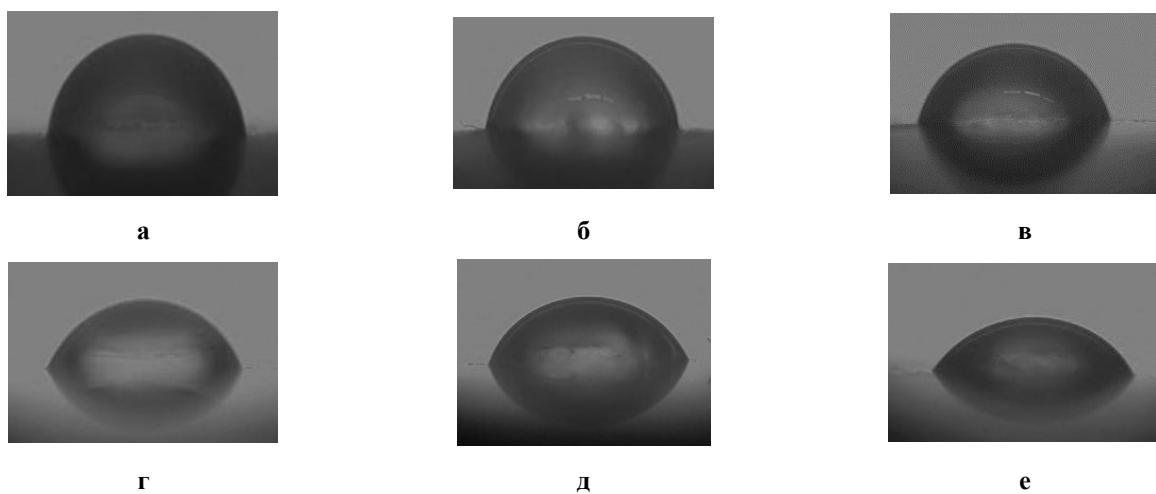


Рисунок 12 – Результаты измерения угла контакта образцов: ПЭНП 100 (а), ПЭНП/НК 90/10 (б), ПЭНП/НК 80/20 (в), ПЭНП/НК 70/30 (г), ПЭНП/НК 60/40 (д), ПЭНП/НК 50/50 (е)

Значения внутреннего угла контакта в зависимости от концентрации НК приведены в Таблице 7.

Таблица 7 – Величина угла контакта в зависимости от содержания НК

Образец	Среднее значение, мкм
ПЭНП	79
ПЭНП/НК 90/10	78
ПЭНП/НК 80/20	73
ПЭНП/НК 70/30	65
ПЭНП/НК 60/40	54
ПЭНП/НК 50/50	51

Динамика изменений представлена на Рисунке 13.

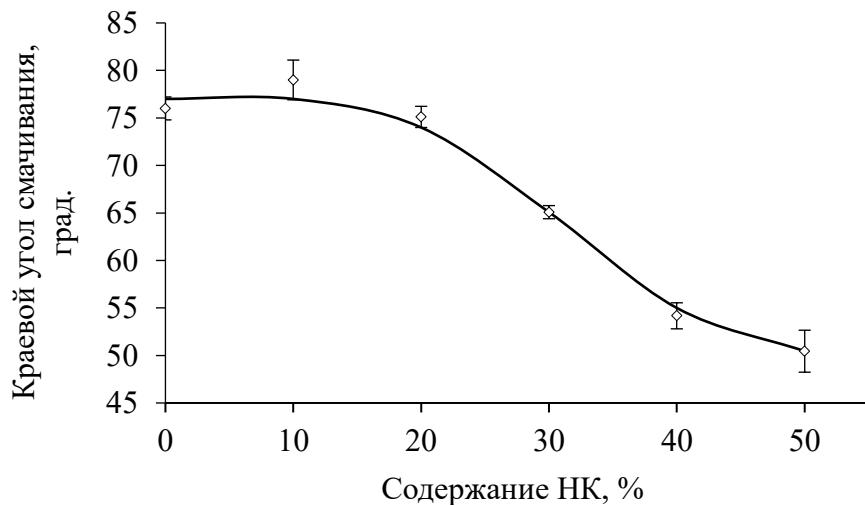


Рисунок 13 – Динамика изменения краевого угла смачивания в зависимости от содержания НК

Данные результаты обусловлены наличием в НК природных составляющих (Таблица 2).

3.1.6. Исследование способности к водопоглощению

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. На Рисунке 14 приведена зависимость равновесного водопоглощения образцов ПЭНП/НК с разным содержанием каучука. Измерения проводились в течение 55 суток до достижения всеми образцами равновесных значений водопоглощения.

ПЭНП без НК не поглощает воду. С увеличением содержания НК в смеси пропорционально увеличивается количество поглощенной воды [307–309]. Существенно большее количество воды поглощает чистый НК. Прежде всего, это обусловлено водопоглощающей способностью НК, после выдержки в воде в течение 55 дней величина водопоглощения НК составляет 78%.

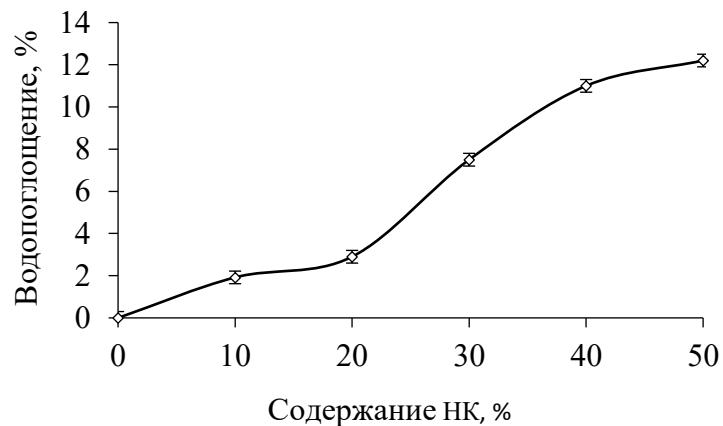


Рисунок 14 – Равновесное водопоглощение образцов ПЭНП/НК

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 [206]. 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 биодеградации

3.2.1. Биодеградация композитов

Основным европейским стандартом по биоразложению является EN 13432:2000 «Packaging – Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation – Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging» [310]. Этому стандарту идентичен российский ГОСТ Р 54530-2011 «Упаковка. Требования, критерии и схема утилизации упаковки посредством компостирования и биологического разложения» [311].

Согласно EN 13432, разложение (degradation) – это необратимый процесс, ведущий к существенному изменению физико-химической структуры материала использованной упаковки, как правило, характеризуемый потерей исходных функциональных свойств (например, целостности, механической прочности), изменением молекулярной массы или структуры и/или разделением на фрагменты.

Биоразложение (или биодеградация, или биологический распад) (biodegradation) в общем случае представляет собой распад какого-либо вещества в результате жизнедеятельности микроорганизмов. Конечным результатом этого процесса являются простые соединения (такие, как вода и углекислый газ), т. е. происходит разложение органических химических соединений материала с помощью микроорганизмов на углекислый газ, воду и минеральные соли любых других присутствующих элементов (минерализация) и новую биомассу в присутствии кислорода, либо разделение на углекислый газ, метан, минеральные соли и новую биомассу в отсутствие кислорода.

Процессы изменения химического строения материала под действием биологических сред объединяются понятием биотрансформация (биореакционная способность). Частным случаем биотрансформации является биодеструкция (относится к макромолекулярным системам) – это химический распад основной цепи полимера, сопровождающийся уменьшением его молекулярной массы. Можно выделить ряд направлений распада полимера в результате биотрансформации, в том числе распад основной цепи линейных полимеров,

реакции в боковых ответвлениях при сохранении основной цепи, распад пространственных полимерных структур с сохранением полимерных фрагментов, полный распад пространственных полимеров.

Биоразлагаемые полимеры отличаются от прочих пластиков тем, что в окружающей среде под действием микроорганизмов (бактерий или грибов) и физических факторов (УФ-излучение, температура, кислород) разлагаются [312–313]. Длинные цепочки молекул биоразлагаемых полимеров распадаются на углекислый газ и воду, а также метан, биомассу и неорганические соединения. Наиболее перспективными считаются технологии получения гидроразлагаемых и оксоразлагаемых пластиков.

При этом биоразлагаемость является потенциальным свойством материала, способного к биоразложению в заданных условиях, и характеризуется набором параметров, позволяющих материалу пройти процесс биоразложения до определенной степени в заданный промежуток времени с применением стандартных методов испытаний и измерений.

Для достижения максимальной биологической разлагаемости пластики должны компостироваться вместе с органическими отходами аэробным или реже анаэробным способами компостирования. Т. е. компостируемый биоразлагаемый пластик реализует свою способность к биоразложению только в специальных условиях утилизации и требует определенного по составу компоста. Но не во всех странах есть промышленное компостирование, и многие не могут утилизировать компостируемую пластиковую упаковку.

Важно отметить, что компостируемые биоразлагаемые полимерные материалы нельзя подвергать вторичной переработке наряду с традиционными пластмассами.

Биодеградация является результатом ряда физических, химических и биохимических (т. е. протекающих с участием ферментов) процессов.

Биодеградация полимерного материала может протекать по двум процессам (Рисунок 15):

- а) в поверхностном слое – внешней диффузионно-кинетической области, т. е. в слое, диффузионно доступном для жидкой окружающей среды. При этом свойства материала, в том числе молекулярная масса полимера, за пределами этой области не изменяются до разрушения внешнего слоя. Такой процесс приводит к биоэрозии поверхности объекта, т. е. появлению на ней неровностей, впадин и т. д.;
- б) в объеме полимерного изделия, когда скорость проникновения жидкой биологической среды в массу изделия превышает скорость распада полимера, например, при высокой набухаемости изделия в биологической среде, когда проникновение факторов, способствующих биотрансформации, в том числе ферментов, облегчено. Первый из этих механизмов встречается наиболее часто. В случае реализации первого механизма можно отметить несколько основных стадий биодеградации.

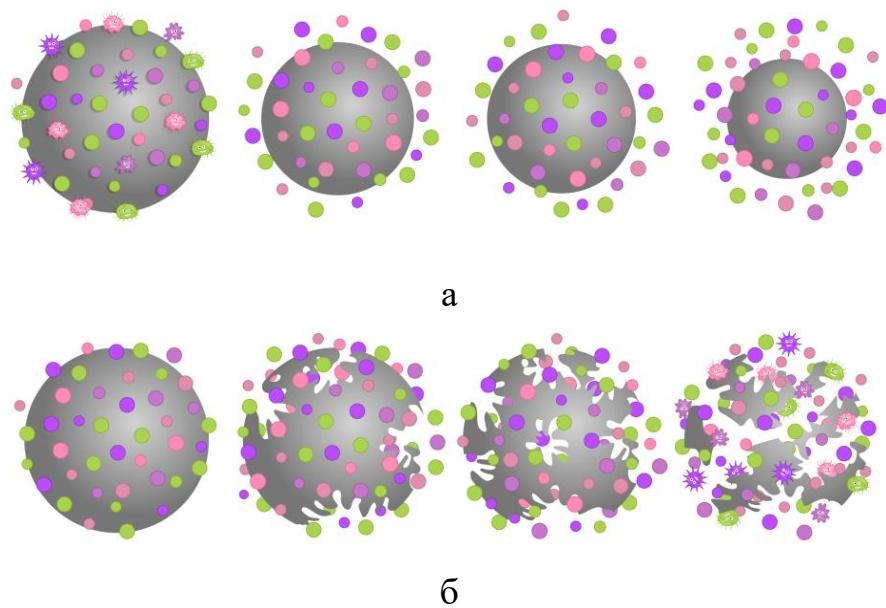


Рисунок 15 – Глубина биодеградации: поверхностная биодеградация (а), объемная биодеградация (б)

Можно выделить ряд направлений распада полимера в результате биотрансформации, в том числе распад пространственных полимерных структур с сохранением полимерных фрагментов, реакции в боковых ответвлениях при сохранении основной цепи, распад основной цепи полимеров, сопровождающийся

уменьшением его молекулярной массы (биодеструкция). Можно выделить несколько основных стадий биодеградации (Рисунок 16).

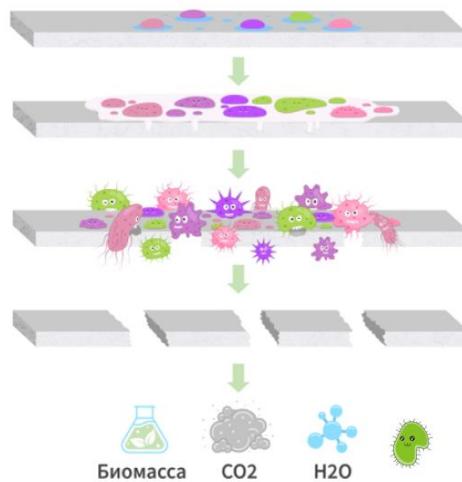


Рисунок 16 – Стадии биодеградации

Взаимодействие материала с окружающей средой является первой стадией комплекса химических, физико-химических и биологических воздействий, которому подвергается объект, вступающий в процесс биодеградации. Важнейшее влияние на биодеградацию оказывает доступ окружающей биологической среды к молекулам материала в результате сорбции и диффузии, т. е. гидрофильность материала. Протекание этих процессов в полимере начинается с поверхности и реализуется после проникновения в поверхностные слои материала окружающей его жидкой среды, представляющей собой растворенные неорганические и органические вещества [305].

При биодеградации под действием микроорганизмов следующей стадией является адгезия бактериальных клеток и спор микромицетов к поверхности материала. После закрепления микроорганизмов на поверхности материала происходит её колонизация и обрастанье, при этом микроорганизмы выделяют внеклеточные ферменты, диффундирующие в объем материала вместе с водой. Кроме того, деструктирующими агентами могут выступать химические агрессивные вещества, присутствующие в окружающей среде (например,

органические кислоты и кислород). Далее происходят химические процессы в объеме материала, сопровождающиеся образованием растворимых в воде низкомолекулярных продуктов, которые выходят на поверхность материала. Низкомолекулярные продукты деструкции полимеров могут ассимилироваться микроорганизмами или подвергаться дальнейшему химическому разложению в окружающей среде.

3.2.2. Исследование биодеградации в лабораторных условиях

Метод экспонирования образцов материалов в почве используется для выявления их биостойкости. Изучение процессов деградации материалов в почвенном грунте позволяет прогнозировать их поведение при утилизации методом захоронения. Для изучения биодеструкции проводили почвенный тест с использованием восстановленного почвенного грунта, который был приготовлен согласно стандарту [283]. В качестве характеристик деструкции материалов исследовали изменение внешнего вида и массы образцов, а также химического состава образцов после выдержки в почвенном грунте.

Визуальная оценка внешнего вида ПЭНП и композитов ПЭНП/НК с содержанием НК 10, 30, 40, 50 % показала, что на всех образцах видны изменения внешнего вида, образцы ПЭ/НК с 40 и 50 % НК сильно потемнели, наблюдаются темные включения и пятна, появились мелкие сквозные отверстия (Рисунок 17). Хорошо заметно, что с увеличением концентрации НК возрастает степень эрозии поверхности, а также интенсивность изменения цвета [296]. Темные пятна и окрашивание – результат воздействия почвенных микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности на образцы ПЭНП/НК, которые практически отсутствуют на ПЭНП.

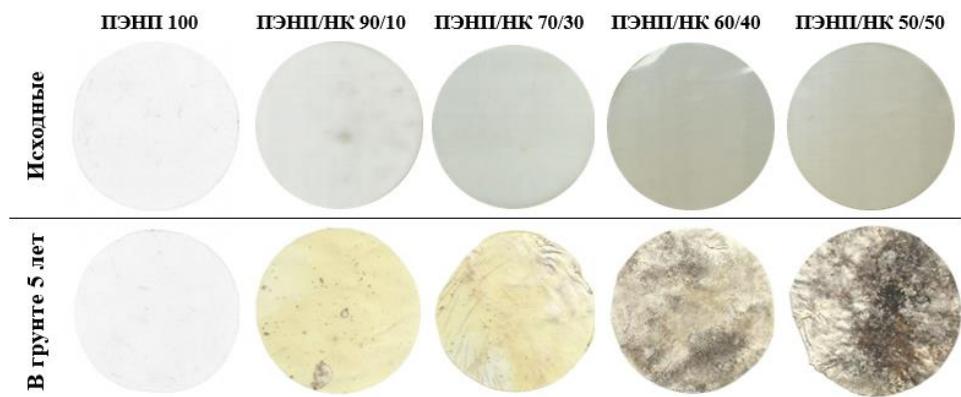


Рисунок 17 – Фотографии образцов композиции ПЭНП/НК с содержанием НК 0, 10, 20, 30, 40, 50 % исходные и после 6, 12, 17, 24, 31 и 42 месяца экспонирования в лабораторном почвенном грунте

На Рисунке 18 представлены микрофотографии образца ПЭНП/НК 50/50: исходного, а также после 6, 24 и 60 месяцев экспонирования в почвенном грунте. Хорошо видно, что после 17 месяцев экспонирования отмечается 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 [296; 314].

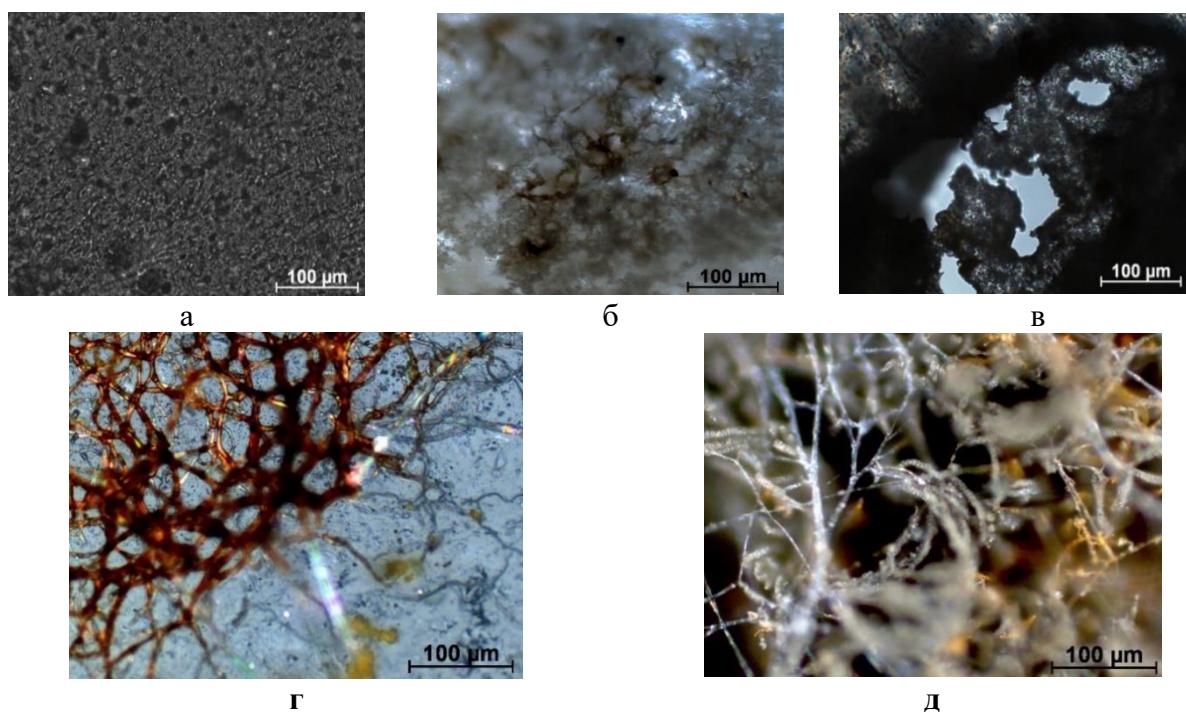


Рисунок 18 – Микрофотографии образцов ПЭНП/НК 50/50 после экспонирования в лабораторном почвенном грунте, где: исходный образец (а); после 17 месяцев выдержки в почвенном грунте (б); после 24 месяцев выдержки в почвенном грунте (в); после 60 месяцев выдержки в почвенном грунте (г, д). Проходящий свет, увеличение x200.

На Рисунке 19 представлена динамика потери массы образцами ПЭНП и ПЭНП/НК в течение 60 месяцев экспонирования в лабораторном почвенном грунте. В качестве контрольного образца в почвенный грунт также погружали образец чистого ПЭНП.

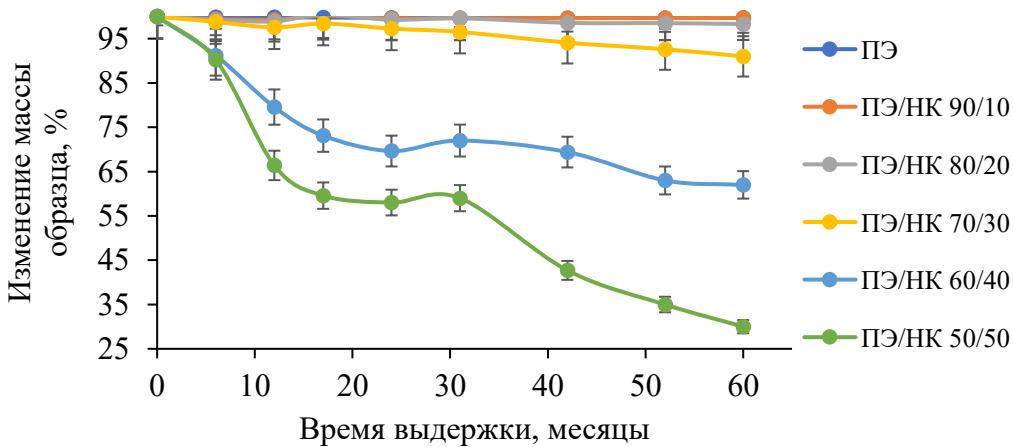


Рисунок 19 – Кривые потери массы образцами ПЭНП и ПЭНП/НК после выдержки в лабораторном почвенном грунте 0, 6, 12, 17, 24, 31, 42, 52 и 60 месяцев

Анализ потери массы образцов позволил установить, что образцы ПЭНП не теряли массу при выдержке в почвенном грунте в течение 5 лет (Рисунок 19). 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 месяцев [296; 315–317]. 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 20).

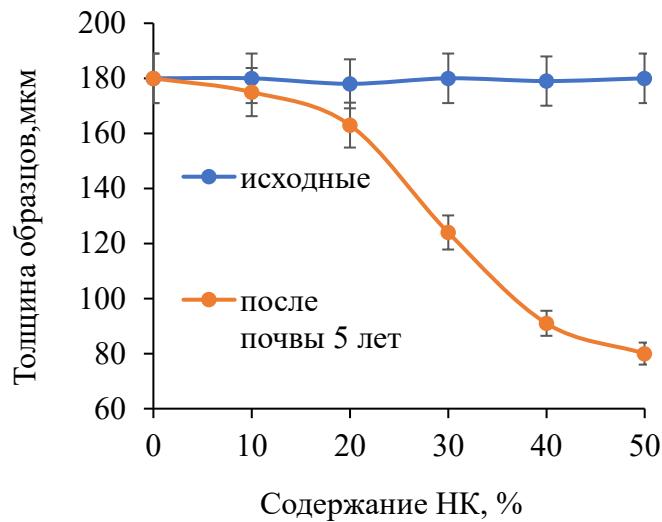


Рисунок 20 – Изменение толщины исходных образцов ПЭНП и композиций ПЭНП/НК после выдержки в почвенном грунте в течение 5 лет

Так, толщина исходного образца ПЭНП/НК 50/50 составляла 180 мкм, а после выдержки в почвенном грунте в течение 5 лет – 80 мкм. Это свидетельствует о расходовании как НК, так и ПЭНП при сохранении целостности всех образцов (Рисунок 17) [296].

Таким образом, после почвы остается 44,5 г ПЭНП из 100 г исходного образца 50/50, где было 50 г ПЭНП. Но 44,5 г – это завышенное значение, не учитывающее массу микроорганизмов. 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).

Предположение о расходовании ПЭНП, подвергшегося более интенсивному окислению при контакте с окружающей средой, согласуется с изменениями в надмолекулярной структуре, обнаруженными методом ДСК.

3.2.3. Исследование свойств и изменений методом инфракрасной спектроскопии

Контроль изменений химического состава композитов в процессе их деструкции в почве проводили с использованием метода Фурье-ИК-спектроскопии в проходящем свете.

На Рисунке 21 представлены ИК-спектры поглощения образцов ПЭНП/НК состава 70/30 исходного (1) и после экспонирования в почвенном грунте в течение 24 месяцев (2). В спектрах исходного образца присутствует полоса поглощения, принадлежащая макромолекулам натурального каучука – полоса 836 см^{-1} , относящаяся к C-H – внеплоскостному деформационному колебанию группы C (CH_3) = CH, а также полоса 1663 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям C = C – групп каучука. Интенсивность этих полос растет пропорционально содержанию НК в образце. Сравнительный анализ спектров до и после почвенного теста показывает, что через 24 месяца выдержки в почве исчезают полосы, принадлежащие макромолекулам каучука 836 и 1663 см^{-1} [318–319].

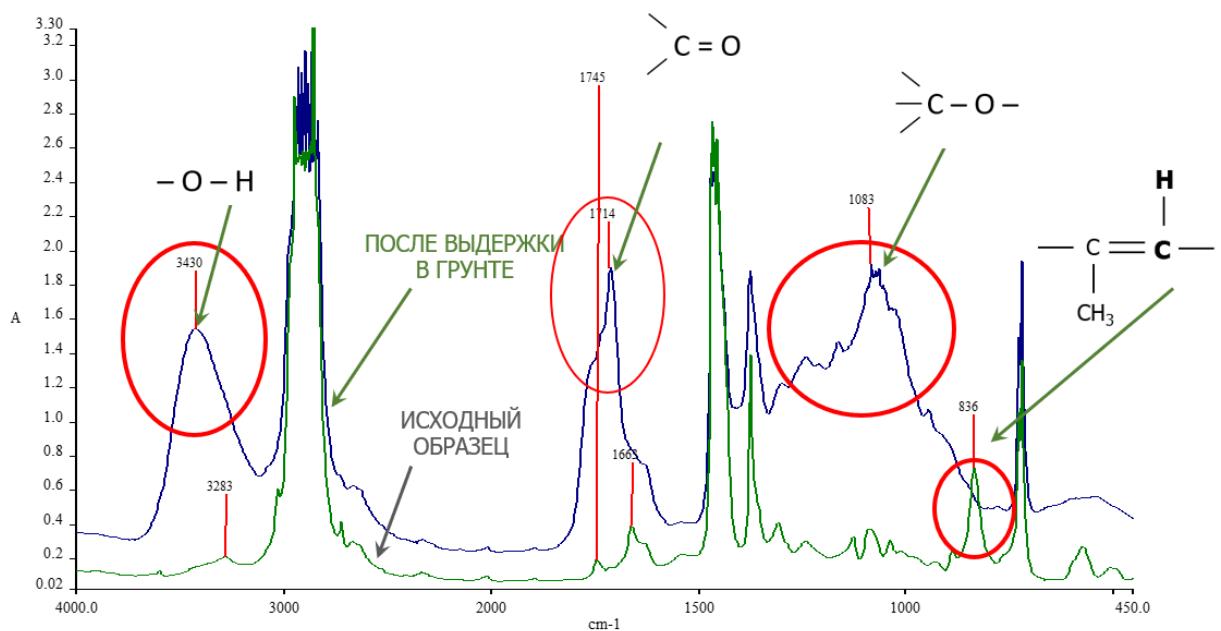


Рисунок 21 – ИК-спектры образца композиции ПЭНП/НК с содержанием НК 30 масс. %: зеленый – исходного и синий – после экспонирования в почве в течение 24 месяцев в лабораторном почвенном грунте

В то же время после почвенного теста на ИК-спектре наблюдаются полосы поглощения в областях 3600–3000, 1770–1500 и 1200–900 см^{-1} , обусловленные появлением в структуре образцов функциональных кислородсодержащих (гидроксильных, карбонильных) групп, а также накопления азотосодержащих групп в результате биообрастания в объеме образцов.

На Рисунке 22 показаны ИК-спектры образцов композитов с разным содержанием НК после экспонирования в почве в течение 24 месяцев (область 1800–1500 см^{-1}).

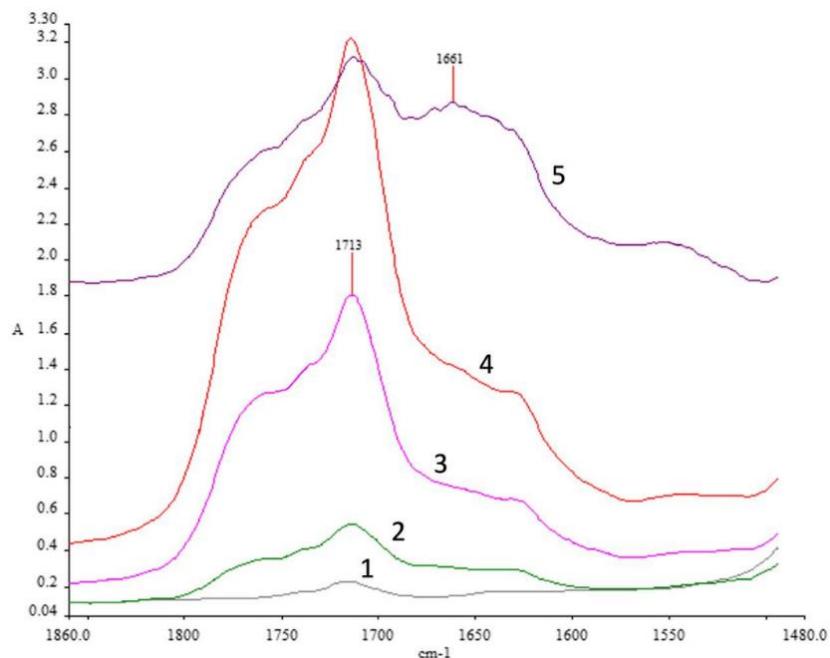


Рисунок 22 – ИК-спектры образцов композиций ПЭНП/НК с разным содержанием НК после экспонирования в почве в течение 24 месяцев в области 1850–1500 см^{-1} : 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4) и 50 масс. % НК (5)

Как видно, спектры образцов с разным содержанием НК, подвергнутых воздействию почвенных микроорганизмов, различаются не только интенсивностью полос поглощения. Для образцов с содержанием каучука до 30 масс. % наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения с максимумом при 1714 см^{-1} , относящейся к колебаниям кетонной, альдегидной и других карбонильных групп, с ростом содержания НК в образцах [318]. Для образцов с 50 % содержанием НК интенсивность полосы уменьшается наряду с

появлением полос поглощения в области 1660–1640 и 1548 см⁻¹. Следует отметить, что эти же образцы в наибольшей степени подверглись структурным изменениям, изменениям окраски и потере массы.

Полученные с применением ИК-спектроскопии данные могут быть объяснены с использованием представлений о механизме биодеградации НК.

Из-за высокой молекулярной массы каучук не может поглощаться бактериальными клетками и должен быть расщеплен внеклеточно до низкомолекулярного олигомера. Согласно литературным данным, за первичное воздействие на гидрофобный и водонерастворимый полизопрен, основной компонент НК, ответственны ферменты оксигеназы [320–321]. 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 полизопреновой 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 полизопрену, свидетельствует об окислительном расщеплении молекул полизопрена на начальном этапе биодеструкции в почве.

Низкомолекулярные промежуточные альдегиды неустойчивы и дополнительно окисляются до кислот, которые дальше участвуют в биосинтезе, обеспечивая рост микроорганизмов.

Полосы поглощения на ИК-спектрах 1660–1640 см⁻¹ и 1548 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям С = О и деформационным колебаниям Н – Н и С – Н 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.

Согласно полученным данным, образцы смесевых композиций ПЭНП/НК с содержанием НК более 20 масс. % подвергаются более глубокому окислению, сопровождаемому увеличением биомассы.

3.2.4. Физико-механические свойства после выдержки в почвенном грунте

Физико-механические свойства всех образцов ПЭНП представлены в Таблице 8. Несмотря на незначительные изменения ПЭНП в кристаллической части и уплотнение аморфной фазы, физико-механические параметры меняются значительно.

Таблица 8 – Значения 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 [296; 322]. 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 9.

Таблица 9 – Значения 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 %.

Динамику изменения указанных свойств композиции 50/50 в трех состояниях (Таблица 9) целесообразно также сравнивать с результатами, полученными для чистого ПЭНП выдержанного 5 лет в почве (Таблица 8).

При сравнении свойств контрольных образцов композиций 50/50 с выдержанных 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 [296].

Натуральный каучук активно утилизируется микроорганизмами почвы, этот активный 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 короткой срок чем 5 лет. Уже через 2 года выдержки образцов в почве не обнаруживается его следов [318; 323]. 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 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 [296]. Накопление кислородсодержащих групп повышает жесткость образцов за счет увеличения межмолекулярного взаимодействия. Это приводит к резкому снижению деформационных показателей с 250 % до 45 % при сравнении с контролем, а при сопоставлении с чистым ПЭНП, выдержаным 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 кислородсодержащих 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.

3.2.5. Влияние натурального каучука на надмолекулярную структуру композиций

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 °C, степень кристалличности сохраняется в диапазоне $33,5 \pm 1\%$.

Рассмотрим влияние НК на надмолекулярную структуру ПЭНП в контрольных образцах (которые 5 лет выдерживались в конверте, в стандартных условиях) 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 °C.

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

У чистого полиэтилена в обоих случаях обнаружаются 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 [295; 324–327].

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 9).

3.2.6. Влияние натурального каучука на аморфную фазу композиций

Что касается аморфной фазы чистого ПЭНП, то по данным ЭПР рост времени корреляции радикала-зонда со значения $5,9 \times 10^{-10}$ с в контроле до $6,6 \times 10^{-10}$ с после почвенного грунта указывает на некоторый рост жесткости. Согласно результатам ЭПР, сегментальная подвижность макроцепей в аморфной фазе в контрольном образце ПЭНП становится менее подвижной, так как время корреляции нитроксильного радикала-зонда возрастает с $4,9 \times 10^{-10}$ с до $5,9 \times 10^{-10}$ с [296]. Установленное уплотнение аморфной фазы совместно с результатами ДСК свидетельствует о физической релаксации.

3.2.7. Влияние натурального каучука на термодеструкцию композиции

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}) °С, пик на дифференциальной кривой, то есть максимум скорости потери массы (T_{max}) °С. В Таблице 10 приведены термогравиметрические данные для исходных образцов ПЭНП и ПЭНП/НК с различным содержанием НК.

Таблица 10 – Температуры термодеструкции исходных образцов ПЭНП и ПЭНП/НК

Значение	T_{onset} , $^{\circ}\text{C} \pm 2$ $^{\circ}\text{C}$	T_{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: $\Delta T_{onset} = 32$ $^{\circ}\text{C}$, $\Delta T_{max} = 92$ $^{\circ}\text{C}$. Добавка 10 % НК к ПЭНП повышает стабильность смеси к термоокислению судя по росту температур композиции 90/10 по сравнению с ПЭНП: $\Delta T_{onset} = 51$ $^{\circ}\text{C}$, $\Delta T_{max} = 4$ $^{\circ}\text{C}$. Однако последующий рост содержания НК в композиции не приводит к дальнейшему повышению термостабильности. Видимо, здесь одновременно действуют два фактора – стабилизирующий и способствующий термодеструкции [296]. 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.

Изменения в термостабильности контрольных образцов хранившихся в стационарных условиях 5 лет представлены в Таблице 11, по сравнению с исходными (Таблица 10). Пятилетняя выдержка ПЭНП практически не отразилась на его термостабильности. Видимо, 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.

Таблица 11 – Температуры термодеструкции контрольных образцов ПЭНП и ПЭНП/НК

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

Рассмотрим сравнение термостабильности образцов, находившихся 5 лет в почвенном грунте (Таблица 12), по сравнению с контрольными образцами, хранившимися 5 лет в стационарных условиях (Таблица 11). В таблице 12 представлены температурные характеристики термодеструкции образцов ПЭНП и ПЭНП/НК 90/10 и 50/50 после выдержки в почвенном грунте в течение 5 лет полученные методом ТГА.

Таблица 12 – Температуры термодеструкции образцов ПЭНП и ПЭНП/НК после выдержки в почвенном грунте в течение 5 лет

Значение	T_{onset} , $^{\circ}\text{C} \pm 2$ $^{\circ}\text{C}$	T_{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 11), так и исходного (Таблица 10). 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, подвергшегося 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 297 $^{\circ}\text{C}$ 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 °С. Её некоторый рост указывает на то, что в последнюю очередь термически разлагается наиболее устойчивая часть ПЭНП, кристаллиты с наименьшим количеством дефектов.

3.2.8. Исследование свойств и изменений методом гель-проникающей хроматографии

Процесс биодеградации полимерных материалов в почве под влиянием различных физических, химических и биохимических воздействий исследовался методом гель-проникающей хроматографии. Этот метод позволяет однозначно установить, идёт ли процесс биодеградации и охарактеризовать его кинетику. Основным следствием биодеградации высокомолекулярных соединений является разрыв макромолекул, о котором свидетельствует уменьшение молекулярной массы (M_m) и изменение молекулярно-массового распределения (M_{Mr}), сопровождаемое уменьшением доли высокомолекулярной фракции и увеличением низкомолекулярной.

Для установления роли НК в инициировании биодеградации ПЭНП был использован метод ГПХ. Исследования проводились для образцов ПЭНП/НК 90/10 и 50/50. Образцы каждого состава были разделены на две части: исходные, которые хранились в закрытом помещении в течение 5 лет, и выдержаные в течение 5 лет в лабораторном почвенном грунте, приготовленном согласно ГОСТ 9.060 «Единая система защиты от коррозии и старения. Ткани. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разрушению» [283].

При анализе полученных результатов принимался во внимание тот факт, что исходные образцы (их конвертов) содержат НК в составе, а в образцах, после выдержки в почвенном грунте НК полностью отсутствует в соответствии с данными ИК, ТГА [296; 318].

Рассмотрим полученные результаты, представленные в Таблицах 13, 14, на Рисунке 23 для состава ПЭНП/НК 90/10 и в Таблицах 15, 16, Рисунке 24 для состава ПЭНП/НК 50/50.

Распределение макромолекул по их молекулярным массам представлено в Таблице 13. Сопоставление различных значений M_m позволяет указать на факт снижения молекулярной массы полиэтилена.

Таблица 13 – Результаты исследования методом ГПХ исходные образцы ПЭНП/НК 90/10 и после выдержки в лабораторном почвенном грунте в течение 5 лет

Образец	M_n (г/моль) $\pm 2,5\%$	M_w (г/моль) $\pm 1\%$
ПЭНП/НК 90/10 контроль	$17,0 \times 10^3$	$142,6 \times 10^3$
ПЭНП/НК 90/10 после выдержки в почве 5 лет	$17,7 \times 10^3$	$129,7 \times 10^3$

Обнаружено уменьшение величины M_w (средне весовая молекулярная масса), вклад в которые в большей степени вносит высокомолекулярная фракция. Одновременно происходит рост величины M_n (среднечисловая молекулярная масса). Происходит увеличение доли низкомолекулярной составляющей за счет больших молекул (Таблица 14 и рисунок 23).

Таблица 14 – Содержание фракций в исходном контрольном образце ПЭНП/НК 90/10 и после выдержки в лабораторном 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

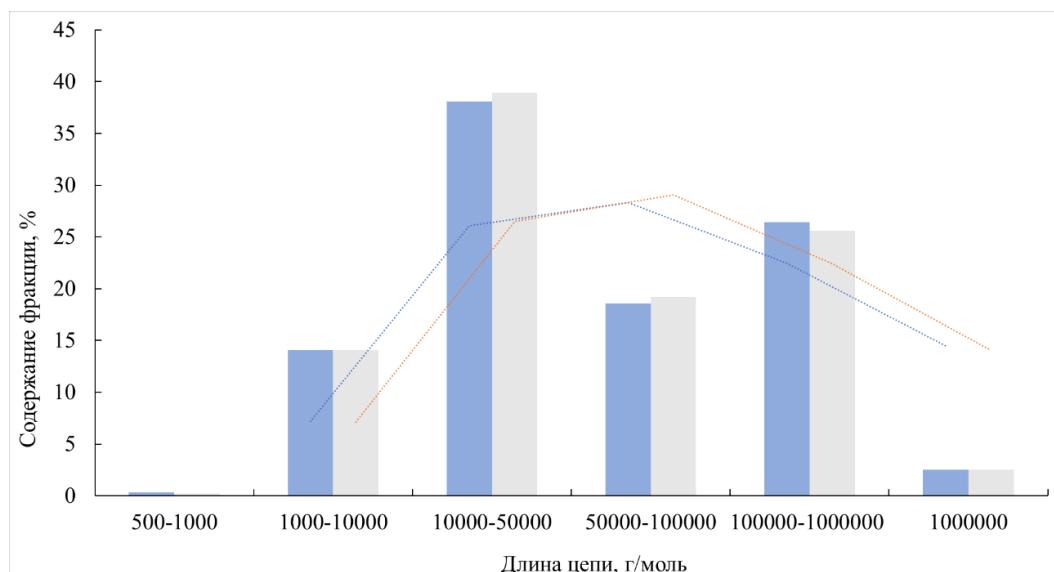


Рисунок 23 – Распределение содержания фракций в исходном образце ПЭНП/НК 90/10 и после выдержки в лабораторном почвенном грунте в течение 5 лет

На основе полученных данных можно сделать вывод о протекании процесса биоразложения полиэтилена, сопровождающегося разрывом макромолекул в присутствии НК.

Важно рассмотреть, что происходит при увеличении содержания в композиции натурального каучука. Данные Таблицы 15 указывают на существенное падение значения всех средних величин M_m . Причем, в наибольшей степени уменьшению подвержено значение M_w по сравнению с M_n . Первая величина снижается приблизительно на 37 %, тогда как M_n лишь на 21 %. Установлено, что в молекулярно-массовом распределении контрольных образцов ПЭНП/НК 50/50 и экспонировавшихся в почвенном грунте в течение 5 лет наблюдается существенное различие.

Таблица 15 – Результаты исследования методом ГПХ исходного контрольного образца ПЭНП/НК 50/50 и после выдержки в лабораторном почвенном грунте в течение 5 лет

Образец	M_n (г/моль) $\pm 2,5\%$	M_w (г/моль) $\pm 1\%$
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	$12,6 \times 10^3$	$67,8 \times 10^3$

Это объясняется тем, что разрывы макромолекул, сопровождающие биодеградацию, значительней в большей степени приводят к снижению долю наиболее высокомолекулярных цепей, фрагменты которых обогащают низкомолекулярную часть (Таблица 16 и рисунок 24).

Таблица 16 – Содержание фракций в исходном образце ПЭНП/НК 50/50 и после выдержки в лабораторном 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 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

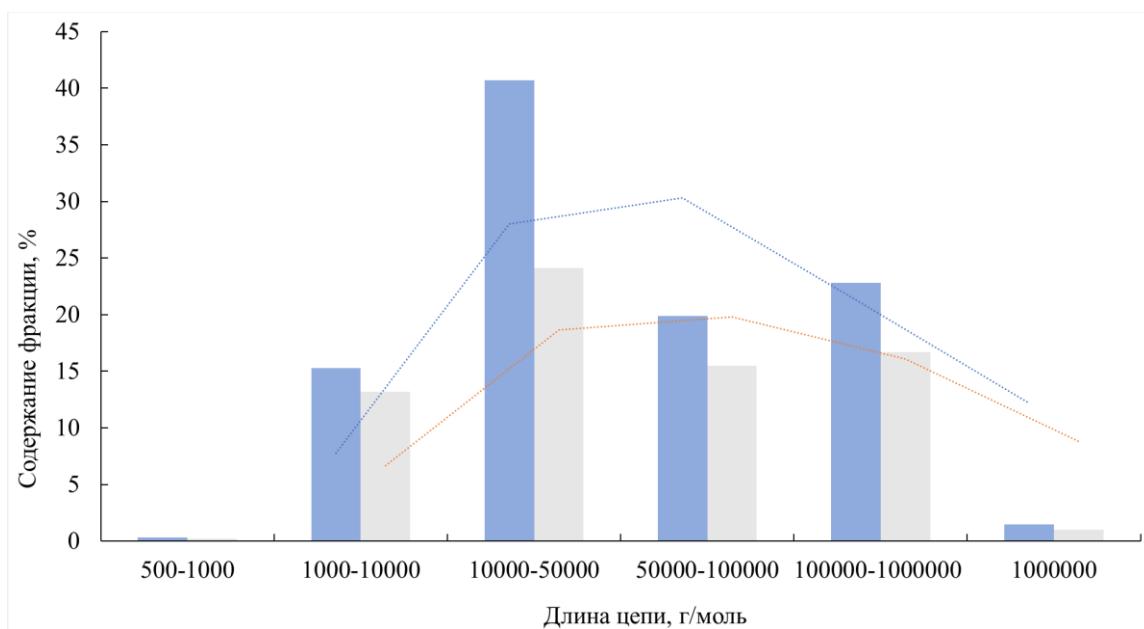


Рисунок 24 – Распределение содержания фракций в исходном образце ПЭНП/НК 50/50 и после выдержки в лабораторном почвенном грунте в течение 5 лет.

Рассмотрим данные, приведённые в Таблицах 14 и 16. В них показано содержание фракций макромолекул с различной молекулярной массой.

В случае образца ПЭНП/НК 90/10 сумма всех фракций до и после почвы составляет 100 %. Для образца ПЭНП/НК 50/50 наблюдается иная картина. У образца, не подвергнутого испытанию в почве, сумма всех фракций равна 100 %. У образца, выдержанного в земле 5 лет, такая сумма существенно отличается от 100 % и составляет величину 70,7 %.

Метод испытаний не позволяет обнаруживать олигомерные фрагменты в низкой Мм 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 микромицет. Это приводит к значительному ускорению биоразложения всего образца, включая полиэтилен.

Известно, что в процессе хранения в обычных условиях при доступе воздуха полимеры претерпевают изменения под влиянием физических и химических процессов, включая окислительную деструкцию. Натуральный каучук во многих химических процессах обладает большей реакционной способностью по сравнению с полиэтиленом за счет присутствия в цепи двойной связи $C=C$, отсутствия кристалличности, наличия низкомолекулярных примесей, имеющих различные функциональные группы.

Таким образом, наличие двух указанных факторов – большей химической активности НК и перестройки фазовой структуры композита при увеличении его

содержания НК в образцах свыше 20% является ключевой причиной повышенной деструкции композиции 50/50 по сравнению с образцом 90/10.

Как показали результаты, полученные в работе (водопоглощение – Рисунок 14, биоразложение – Рисунки 17, 18, 19 и др.), при увеличении содержания НК в композиции выше 20 % происходит фазовая перестройка. По-видимому, 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 микромицет. Это приводит к значительному ускорению биоразложения всего образца, включая полиэтилен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования направлены на решение актуальной задачи создания экологически безопасных биоразлагаемых композиций на основе полиолефинов и эластомеров, сочетающих удовлетворительные эксплуатационные характеристики с контролируемой способностью к биодеструкции. Разработана технология получения таких материалов и оптимизировано массовое соотношение компонентов, обеспечивающее стабильность свойств при эксплуатации и последующее биоразложение в природных условиях.

Научная часть работы посвящена выявлению закономерностей, определяющих влияние фазовой структуры и состава композиций на механизмы и кинетику биоразложения, а также роли натурального каучука в инициировании деградации полиэтиленовой матрицы.

Показано, что при увеличении содержания каучука до 30–50 масс.% происходит перестройка морфологии композиций по типу «сетка в сетке», сопровождающаяся ростом межфазной поверхности и изменением релаксационных характеристик. Эти структурные изменения оказывают определяющее влияние на физико-механические свойства и устойчивость полимерной матрицы к воздействию микробиоты. Выявлена катализирующая роль каучука в окислительной и биодеструкции полиэтилена, что позволило предложить механизм, учитывающий совместное действие физических, химических и биологических факторов.

Длительные (пятилетние) испытания в почвенных условиях подтвердили способность разработанных композиций к постепенной биодеструкции без образования микропластика. Обнаружено снижение молекулярной массы полиэтилена, увеличение гидрофильности и накопление кислородсодержащих функциональных групп, свидетельствующие о протекании процессов окисления и биоразложения. Количественная оценка показала, что доля деструктированного полиэтилена в композиции состава ПЭНП/НК 50/50 составляет около 38%, при этом сохраняется макроцелостность образцов. Отсутствие микропластика

обусловлено преобладанием процессов глубокой биоминерализации, при которых полимерная матрица разрушается до низкомолекулярных соединений, а целостность макроструктуры материала сохраняется за счёт обволакивания гифами микромицетов. Достоверность установленных закономерностей подтверждена результатами комплексного физико-химического анализа.

Установленные закономерности позволяют целенаправленно регулировать скорость деградации материалов путем изменения массового соотношения компонентов и параметров обработки. Разработанные композиции отличаются технологичностью, воспроизводимостью характеристик и безопасностью по отношению к окружающей среде. Данные исследования создают научную основу для проектирования экологически безопасных полимерных композиций с заданными сроками службы и свойствами, что обеспечивает их практическую применимость в различных областях, где требуется контролируемое биоразложение.

Таким образом, полученные результаты вносят вклад в развитие теории физико-химии полимеров, уточняют представления о процессе биодеградации 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 биодеградации, 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 ПЭПН, 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 ПЭНП/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 катализирующую 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 °C). 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 биодеградации 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 микромицет 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 СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПМ – полимерные материалы

НК – натуральный каучук

ПЭ – полиэтилен

ПЭНП – полиэтилен низкой плотности

ПЭВП – высокой плотности

PLA – полимолочная кислота

PBS – полибутилен

РВАТ – полибутилен адиат терефталат

РНА – полигидроксиалканоат

TPS – термопластичный крахмал

PVOH – поливиниловый спирт

PPC – пропиленкарбонат

PCL – поликапролактон

СБ – соевый белок

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

Мм – молекулярная масса

ММр – молекулярно-массовое распределение

Mw – средне весовая молекулярная масса

Mn – среднечисловая молекулярная масса

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iordanskii, A. Bio-Based and biodegradable plastics: From passive barrier to active packaging behavior / A. Iordanskii // Polymers. – 2020. – Vol. 12. – P. 1537;
2. Zhong, Y. Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging materials: a mini-review / Y. Zhong, P. Goodwin, Y. Jin, H. Xiao // Advanced industrial and engineering polymer research. – 2020. – Vol. 3. – P. 27–35;
3. Ahmed, T. Biodegradation of plastics : current scenario and future prospects for environmental safety / T. Ahmed, M. Shahid, F. Azeem, I. Rasul, Asad, A. Shah, M. Noman, A. Hameed, N. Manzoor, I. Manzoor, S. Muhammad // Environmental science and pollution research. – 2018. – Vol. 25. – P. 7287–7298;
4. Scaffaro, R. Degradation and recycling of films based on biodegradable polymers: a short review / R. Scaffaro, A. Maio, F. Sutera, G. Fortunato, M. Morreale// Polymers. – 2019. – Vol. 11. – P. 651;
5. Литвяк, В.В. Перспективы производства современных упаковочных материалов с применением биоразлагаемых полимерных композиций / В.В. Литвяк // Журнал Белорусского государственного университета. – 2019. – № 2. – С. 84–94;
6. Iordanskii, A.L. Trends in new generation of biodegradable polymers (part 2) / A.L. Iordanskii, S.V. Fomin, A.A. Burkov, Y.N. Pankova, G.E. Zaikov // Applied research on polymer composites. – New Jersey : Apple Academic Press, 2015. – P. 49–63;
7. Pekhtasheva, E. Biodegradation and biodeterioration of some natural polymers / E. Pekhtasheva, A. Neverov, S. Kubica, G. Zaikov // Chemistry and chemical technology. – 2012. – Vol. 6. – P. 263–280;
8. Alanis, R. Advances in polymeric biomaterials series : absorbable and biodegradable polymers / R. Alanis, J. Kennedy // Carbohydrate Polymers. – 2005. – Vol. 62, № 3. – P. 301–302;
9. Ahmed, S. Bio-based materials for food packaging : green and sustainable advanced packaging materials / S. Ahmed. – Singapore : Springer, 2018. – 314 p.;
10. Sauter, D. Polyolefins, a success story / D. Sauter, M. Taoufik, C. Boisson //

Polymers. – 2017. – Vol. 9, № 6. – P. 185;

11. Jubinville, D. A comprehensive review of global production and recycling methods of polyolefin (PO) based products and their post-recycling applications / D. Jubinville, E. Esmizadeh, S. Saikrishnan, C. Tzoganakis, H. Mekonnen// Sustainable materials and technologies. – 2020. – Vol. 25. – P. 188;
12. Muthuraj, R. Studies on mechanical, thermal, and morphological characteristics of biocomposites from biodegradable polymer blends and natural fibers / R. Muthuraj, M. Misra, A. Mohanty // Biocomposites : design and mechanical performance. – 2015. – Vol. 135. – P. 93–140;
13. Tabassum, R. Recent trends in surface plasmon resonance based fiber-optic gas sensors utilizing metal oxides and carbon nanomaterials as functional entities / R. Tabassum, R. Kant // Sensors and actuators B : chemical. – 2020. – Vol. 310. – P. 127813;
14. White, J.R. Polymer ageing : physics, chemistry or engineering? Time to reflect / J.R. White // Comptes rendus chimie. – 2006. – Vol. 9, № 11. – P. 1396–1408;
15. Podzorova, M.V. Degradation of polylactide – polyethylene binary blends in soil / M.V. Podzorova, Y.V. Tertyshnaya // Russian journal of applied chemistry. – 2019. – Vol. 92, № 6. – P. 767–774;
16. Ojeda, T. Degradability of linear polyolefins under natural weathering / T. Ojeda, A. Freitas, K. Birck, E. Dalmolin, R. Jacques, F. Bento, F. Camargo // Polymer degradation and stability. – 2011. – Vol. 96, № 4. – P. 703–707;
17. Xu, C. Physical blend of PLA/NR with co-continuous phase structure : preparation, rheology property, mechanical properties and morphology / C. Xu, D. Yuan, L. Fu, Y. Chen // Polymer testing. – 2014. – Vol. 37. – P. 94–101;
18. Rosenboom, J.G. Bioplastics for a circular economy / J.G. Rosenboom, R. Langer, G. Traverso // Nature Reviews Material. – 2022. – Vol. 7, № 1. – P. 117–;
19. Costa, A. Bioplastics : innovation for green transition / A. Costa, T. Encarnacao, R. Tavares, T. Bom, A. Mateus // Polymers. – 2023. – Vol. 15, № 3. – P. 517;
20. Nath, P. Recent trends in polysaccharide-based biodegradable polymers for

smart food packaging industry / P. Nath, R. Sharma, S. Debnath, M. Sharma, B. Inbaraj, K. Dikkala, K. Nayak, K. Sridhar // International journal of biological macromolecules. – 2023. – Vol. 253. – P. 127524;

21. Latos-Brožio, M. The application of natural food colorants as indicator substances in intelligent biodegradable packaging materials / M. Latos-Brožio, A. Masek // Food and chemical toxicology. – 2020. – Vol. 135. – P. 110975;

22. Gupta, R. Natural polymers in bio-degradable/edible film : a review on environmental concerns, cold plasma technology and nanotechnology application on food packaging – a recent trends / R. Gupta, P. Guha, P. Srivastav // Food chemistry advances. – 2022. – Vol. 1. – P. 100135;

23. Sun, J. Nanofiller reinforced biodegradable PLA/PHA composites : Current status and future trends / J. Sun, J. Shen, S. Chen, M. Cooper, H. Fu, D. Wu, Z. Yang // Polymers. – 2018. – Vol. 10, № 5. – P. 505;

24. Mohanty, A. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites : An overview / A. Mohanty, M. Misra, G. Hinrichsen // Macromolecular materials and engineering. – 2000. – Vol. 276–277. – P. 1–24;

25. Vandermeulen, G. Biodegradation of water-soluble and water-dispersible polymers for agricultural, consumer, and industrial applications – challenges and opportunities for sustainable materials solutions / G. Vandermeulen, A. Boarino, H. Klok // Journal of polymer science. – 2022. – Vol. 60, № 12. – P. 1791–1813;

26. Baranwal, J. Biopolymer : a sustainable material for food and medical applications / J. Baranwal, B. Barse, A. Fais, G. Delogu, A. Kumar // Polymers. – 2022. – Vol. 14, № 5. – P. 983;

27. Muthuraj, R. Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications : a literature review / R. Muthuraj, M. Misra, A. Mohanty // Journal of applied polymer science. – 2018. – Vol. 135, № 24. – P. 45726;

28. Shaikh, S. An overview of biodegradable packaging in food industry / S. Shaikh, M. Yaqoob, P. Aggarwal // Current research in food science. – 2021. – Vol. 4. – P. 503–520;

29. Agarwal, A. Food packaging materials with special reference to biopolymers-

properties and applications / A. Agarwal, B. Shaida, M. Rastogi, N. Singh // Chemistry Africa. – 2023. – Vol. 6, № 1. – P. 117–144;

30. Cheng, J. Applications of biodegradable materials in food packaging : a review / J. Cheng, R. Gao, Y. Zhu, Q. Lin // Alexandria engineering journal. – 2024. – Vol. 91. – P. 70–83;

31. Mochane, M. A review on green composites based on natural fiber-reinforced polybutylene succinate (PBS) / M. Mochane, S. Magagula, J. Sefadi, T. Mokhena // Polymers. – 2021. – Vol. 13, № 8. – P. 1200;

32. Shlush, E. Bioplastics for food packaging / E. Shlush, M. Davidovich-Pinhas // Trends in food science and technology. – 2022. – Vol. 125. – P. 3087;

33. Asgher, M. Bio-based active food packaging materials : sustainable alternative to conventional petrochemical-based packaging materials / M. Asgher, S. Qamar, M. Bilal, H. Iqbal // Food research international. – 2020. – Vol. 137. – P. 109625;

34. Gross, R. Biodegradable polymers for the environment / R. Gross, B. Kalra // Science. – 2002. – Vol. 297, № 5582. – P. 803–807;

35. Priyadarshi, R. Chitosan-based biodegradable functional films for food packaging applications / R. Priyadarshi, J. Rhim // Innovative food science and emerging technologies. – 2020. – Vol. 62. – P. 102346;

36. Guo, Y. Biofunctional Chitosan–Biopolymer Composites for Biomedical Applications / Y. Guo, D. Qiao, S. Zhao, P. Liu, F. Xie, B. Zhang // Materials Science and Engineering R: Reports. – 2024. – Vol. 159. – P. 100775;

37. Afshar, S. Degradation of biodegradable plastics in waste management systems and the open environment : a critical review / S. Afshar, A. Boldrin, T. Astrup, A. Daugaard // Journal of cleaner production. – 2024. – Vol. 434. – P. 140000;

38. Ferri, M. Fully biobased polyhydroxyalkanoate / tannin films as multifunctional materials for smart food packaging applications / M. Ferri, K. Papchenko, M. Esposti, G. Tondi, G. Angelis, D. Morselli, P. Fabbri // ACS Applied materials and interfaces. – 2023. – Vol. 15, № 23. – P. 28594–28605;

39. Borah, A. Biodegradable electrospun membranes for sustainable industrial

applications / A. Borah, P. Hazarika, R. Duarah, R. Goswami, S. Hazarika // ACS Omega. – 2024. – Vol. 9, № 10. – P. 11129–11147;

40. De Sio, L. Personalized reusable face masks with smart nano-assisted destruction of pathogens for COVID-19 : a visionary road / L. De Sio, B. Ding, M. Foscan, K. Kogermann, P. Pascoal-Faria, F. Petronela, G. Mitchell, E. Zussman, F. Pierini // Chemistry – a European journal. – 2021. – Vol. 27, № 20. – P. 6112–6130;

41. Ivanoska-Dacikj, A. Smart textiles and wearable technologies-opportunities offered in the fight against pandemics in relation to current COVID-19 state / A. Ivanoska-Dacikj, U. Stachewicz // Reviews on advanced materials science. – 2020. – Vol. 59, № 1. – P. 487–505;

42. Nobes, G.A. Polyhydroxyalkanoates : materials for delivery systems / G.A. Nobes, R.H. Marchessault, D.M. Maysinger // Drug delivery : journal of delivery and targeting of therapeutic agents. – 1998. – Vol. 5, № 3. – P. 167–177;

43. Ladhari, S. Recent development of polyhydroxyalkanoates (PHA) – based materials for antibacterial applications : a review / S. Ladhari, N. Vu, C. Boisvert, A. Saidi, P. Nguyen-Tri // ACS Applied bio materials. – 2023. – Vol. 6, № 4. – P. 1398–1430;

44. Jacobsen, S. Plasticizing polylactide – the effect of different plasticizers on the mechanical properties / S. Jacobsen, H. Fritz // Polymer engineering and science. – 1999. – Vol. 39, № 7. – P. 1303–1310;

45. Acosta Humanez, M.F. An Overview of Basic Characterization Techniques for Natural Originated Biopolymers: UV-Vis and FTIR Spectroscopy - A Review / M.F. Acosta Humanez, A.A. Arrieta, J. Hernandez, Y. Garay, E.M. Combatt, K.H. Libreros, N. Afanasjeva, M. Palencia // Journal of Science with Technological Applications. – 2025. – Vol. 16, № 106. – P. 1–9;

46. Sabatino, R. Traditional and biodegradable plastics host distinct and potentially more hazardous microbes when compared to both natural materials and planktonic community / R. Sabatino, R. Zullo, A. Di Cesare, R. Piscia // Journal of Hazardous Materials. – 2024. – Vol. 465. – P. 133166;

47. Nizamuddin, S. Biobased, biodegradable and compostable plastics : chemical

nature, biodegradation pathways and environmental strategy / S. Nizamuddin, C. Chen // Environmental science and pollution research. – 2024. – Vol. 31, № 6. – P. 8387–8399;

48. Campanale, C. A critical review of biodegradable plastic mulch films in agriculture : definitions, scientific background and potential impacts / C. Campanale, S. Galafassi, F. Di Pippo, I. Pojar // TrAC – trends in analytical chemistry. – 2024. – Vol. 170. – P. 117391;

49. Auras, R. An overview of polylactides as packaging materials / R. Auras, B. Harte, S. Selke // Macromolecular Bioscience. – 2004. – Vol. 4, № 9. – P. 835–864;

50. Agarwal, S. Prospects and Applications of Starch based Biopolymers / S. Agarwal, S. Singhal, C.B. Godiya, S. Kumar // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2023. – Vol. 103, № 42305. – P. 1–9;

51. Briassoulis, D. An overview on the mechanical behaviour of biodegradable agricultural films / D. Briassoulis // Journal of polymers and the environment. – 2004. – Vol. 12, № 2. – P. 65–81;

52. Nordin, A. Starch-based plastics : a bibliometric analysis / A. Nordin, N. Ngadi, A. Ilyas, W. Nabgan // Materials today : proceedings. – 2022. – Vol. 74. – P. 519–523;

53. Armentano, I. Nanocomposites based on biodegradable polymers / I. Armentano, D. Puglia, F. Luzi, C. Arciola // Materials. – 2018. – Vol. 11, № 5. – P. 795;

54. Zinge, C. Nanocellulose based biodegradable polymers / C. Zinge, B. Kandasubramanian // European polymer journal. – 2020. – Vol. 133. – P. 109758;

55. Ekwueme, C. Evaluation of biodegradable nylon from cassava starch (tapioca starch) / C. Ekwueme, B. Abdullahi, F. Ismaila // International journal of research and innovation in applied science. – 2024. – Vol. 9, № 1. – P. 75–80;

56. Daglen, B.C. Photodegradable plastics : end-of-life design principles / B.C. Daglen, D.R. Tyler // Green chemistry letters and reviews. – 2010. – Vol. 3, № 2. – P. 69–82;

57. Hossain, K. Development and characterization of eco-friendly starch-based plastic reinforcing tea for packaging applications / K. Hossain, R. Amin, A. Kowser, M.

Chowdhury, N. Hossain // Current research in green and sustainable chemistry. – 2023. – Vol. 7. – P. 100374;

58. Neveen, S.G. Enhancement of fungal degradation of starch based plastic polymer by laser-induced plasma / S.G. Neveen, A.O. Salama // African journal of microbiology research. – 2011. – Vol. 5, № 20. – P. 3273–3281;

59. Gadhave, R. Starch based bio-plastics : The future of sustainable packaging / R. Gadhave, A. Das, P. Mahanwar, P. Gadekar// Open journal of polymer chemistry. – 2018. – Vol. 8, № 2. – P. 21–33;

60. Marichelvam, M. Corn and rice starch-based bio-plastics as alternative packaging materials /M. Marichelvam, M. Jawaid, M. Asim // Fibers. – 2019. – Vol. 7, № 4. – P. 32;

61. Val Siqueira, L. Starch-based biodegradable plastics : methods of production, challenges and future perspectives / L. Siqueira, C. Arias, B. Maniglia, C. Tadini // Current opinion in food science. – 2021. – Vol. 38. – P. 122–130;

62. Samori, C. Recycling of post-use starch-based plastic bags through pyrolysis to produce sulfonated catalysts and chemicals / C. Samori, A. Parodi, E. Tagliavini, P. Galletti // Journal of analytical and applied pyrolysis. – 2021. – Vol. 155. – P. 105030;

63. Din, M. Facile synthesis of biodegradable corn starch-based plastic composite film reinforced with zinc oxide nanoparticles for packaging applications / M. Din, N. Siddique, Z. Hussain, R. Khalid // Inorganic and nano-metal chemistry. – 2023. – Vol. 53, № 6. – P. 539–548;

64. Juliet, A. Preparation of biodegradable plastic film from sorghum bicolor (L) corn starch / A. Juliet, O. Ogunmodede, F. Adewumi, K. Sunday // Material science research India. – 2023. – Vol. 20, № 2. – P. 122–129;

65. Rivadeneira-Velasco, K. Green nanocomposites based on thermoplastic starch : a review / K. Rivadeneira-Velasco, C. Utreras-Silva, A. Diaz-Barrios, A. Sommer-Marquez, J. Tafur, R. Michell // Polymers. – 2021. – Vol. 13, № 19. – P. 3227;

66. Nafchi, A. Thermoplastic starches : properties, challenges, and prospects / A. Nafchi, M. Moradpour, M. Saeidi, A. Karim // Starch staerke. – 2013. – Vol. 65, № 1.

– P. 61–72;

67. Bangar, S.P. Recent advances in thermoplastic starches for food packaging : a review / S.P. Bangar, W.S. Whiteside, A.O. Ashogbon, M. Kumar // Food packaging and shelf life. – 2021. – Vol. 30. – P. 100743;

68. Diyana, Z. Physical properties of thermoplastic starch derived from natural resources and its blends : a review / Z. Diyana, R. Jumaidin, M. Selamat, I. Ghazali, N. Julmohammad, N. Huda, R. Ilyas // Polymers. – 2021. – Vol. 13, № 9. – P. 1396;

69. Matos Costa, A. Properties of biodegradable films based on poly (butylene succinate) (pbs) and poly (butylene adipate-co-terephthalate) (pbat) blends / A. Matos Costa, A. Crocitti, L. Carvalho, S. Carroccio, P. Cerruti, G. Santagata // Polymers. – 2020. – Vol. 12, № 10. – P. 020180;

70. Maharana, T. Melt-solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability / T. Maharana, B. Mohanty, Y. Negi // Progress in polymer science (Oxford). – 2009. – Vol. 34, № 1. – P. 99–124;

71. Hu, D. The essential role of PBS on PBAT foaming under supercritical CO₂ toward green engineering / D. Hu, K. Xue, Z. Liu, Z. Xu// Journal of CO₂ utilization. – 2022. – Vol. 60. – P. 101965;

72. Kantor-Malujdy, N. Poly (butylene-succinate)-based blends with enhanced oxygen permeability / N. Kantor-Malujdy, S. Skowron, B. Michalkiewicz // Materials today communications. – 2022. – Vol. 33. – P. 104306;

73. Promhuad, K. Zinc oxide enhanced the antibacterial efficacy of biodegradable PBAT/PBS nanocomposite films : morphology and food packaging properties / K. Promhuad, D. Phothisarattana, Y. Laorenza, N. Bumbudsanpharoke, N. Harnkarnsujarit // Food bioscience. – 2023. – Vol. 55. – P. 103077;

74. Zhang, J. Mechanical fatigue of biodegradable polymers : a study on polylactic acid (PLA), polybutylene succinate (PBS) and polybutylene adipate terephthalate (PBAT) / J. Zhang, V. Hirschberg, D. Rodrigue // international journal of fatigue. – 2022. – Vol. 159. – P. 518;

75. Nomadolo, N. A comparative study on the aerobic biodegradation of the biopolymer blends of poly (butylene succinate), poly (butylene adipate terephthalate) and

poly (lactic acid) / N. Nomadolo, O. E. Dada, A. Swanepoel, T. Mokhena, S. Muniyasamy // Polymers. – 2022. – Vol. 14, № 9. – P. 1894;

76. Bumbudsanpharoke, N. Morphology and permeability of bio-based poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly (butylene succinate) (PBS) and linear low-density polyethylene (LLDPE) blend films control shelf-life of packaged bread / N. Bumbudsanpharoke, P. Wongphan, K. Promhua, P. Leelaphiwat // Food Control. – 2022. – Vol. 132. – P. 108541;

77. Chuakhao, S. Properties of ternary blends of compostable PLA/PBAT/PBS / S. Chuakhao, M. Seadan, S. Suttiruengwong // Suan Sunanda science and technology journal. – 2022. – Vol. 9, № 2. – P. 31–36;

78. Chuakhao, S. Formulating PBS/PLA/PBAT blends for biodegradable, compostable packaging : the crucial roles of PBS content and reactive extrusion / S. Chuakhao, J. Rodriguez, S. Lapnonkawow, D. Kannan, G. Kannan, A. Muller, S. Suttiruengwong // Polymer testing. – 2024. – Vol. 132. – P. 108383;

79. Li, Y. Ultra-fast degradable PBAT/PBS foams of high performance in compression and thermal insulation made from environment-friendly supercritical foaming / Y. Li, Z. Zhang, W. Wang // Journal of supercritical fluids. – 2022. – Vol. 181. – P. 105512;

80. Bo, L. Biodegradation behavior of degradable mulch with poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and poly (butylene succinate) (PBS) in simulation marine environment / L. Bo, T. Guan, G. Wu, Y. Fu, Y. Weng // Polymers. – 2022. – Vol. 14, – № 8. – P. 1515;

81. Boonprasertpoh, A. Effect of PBAT on physical, morphological, and mechanical properties of PBS/PBAT foam / A. Boonprasertpoh, D. Pentrakoon, J. Junkasem // Cellular polymers. – 2020. – Vol. 39, № 1. – P. 31–41;

82. Nomadolo, N. The effect of mechanical recycling on the thermal, mechanical, and chemical properties of poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly (butylene succinate) (pbs), poly (lactic acid) (PLA), PBAT-PBS blend and PBAT-TPS biocomposite / N. Nomadolo, A. Mtibe, O. Ofosu, C. Mekoa, J. Letwaba, S. Muniyasamy // Journal of polymers and the environment. – 2024. – Vol. 32, № 6. – P. 2644–2659;

83. Beluci, N. Reactive biodegradable extruded blends of thermoplastic starch and polyesters / N. Beluci, J. Santos, F. Carvalho, F. Yamashita // Carbohydrate polymer technologies and applications. – 2023. – Vol. 5. – P. 100274;
84. Liang, X. Properties, production, and modification of polyhydroxyalkanoates / X. Liang, D. Cha, Q. Xie // Resources, conservation and recycling advances. – 2024. – Vol. 21. – P. 200206;
85. Mello, A.F. Polyhydroxyalkanoates production in biorefineries : a review on current status, challenges and opportunities / A.F. Mello, L.P. Souza Vandenberghe, C.M. Machado, M.S. Brehmer, P.Z. Oliveira, P. Binod, R. Sindhu, C.R. Soccoll // Bioresource Technology. – 2024. – Vol. 393. – P. 130078;
86. Dhaini, A. Recent advances in polyhydroxyalkanoates degradation and chemical recycling / A. Dhaini, V. Hardouin-Duparc, A. Alaaeddine, J. Carpentier, S. Guillaume // Progress in polymer science. – 2024. – Vol. 149. – P. 101781;
87. Uddin, M. Polyhydroxyalkanoates, a prospective solution in the textile industry – a review / M. Uddin, L. Novembre, A. Greco, A. Sannino // Polymer degradation and stability. – 2024. – Vol. 219. – P. 110619;
88. Zhou, W. Polyhydroxyalkanoates (PHAs) synthesis and degradation by microbes and applications towards a circular economy / W. Zhou, S. Bergsma, D. Colpa, G. Euverink // Journal of environmental management. – 2023. – Vol. 341. – P. 118033;
89. Khatami, K. Waste to bioplastics : how close are we to sustainable polyhydroxyalkanoates production? / K. Khatami, M. Perez-Zabaleta, I. Owusu-Agyeman, Z. Cetecioglu // Waste management. – 2021. – Vol. 119. – P. 374–388;
90. Reddy, C. Polyhydroxyalkanoates : an overview / C. Reddy, R. Rashmi, V. Kalia // Bioresource Technology. – 2003. – Vol. 87, № 2. – P. 137–146;
91. Verlinden, R.A. Bacterial synthesis of biodegradable polyhydroxyalkanoates / R.A. Verlinden, D.J. Hill, M.A. Kenward, C.D. Williams, I. Radecka // Journal of applied microbiology. – 2007. – Vol. 102, № 6. – P. 1437–1449;
92. Mozejko-Ciesielska, J. Bacterial polyhydroxyalkanoates : still fabulous? J. Mozejko-Ciesielska, R. Kiewisz // Microbiological research. – 2016. – Vol. 192. –

P. 271–282;

93. Mai, J. Synthesis and physical properties of polyhydroxyalkanoate (PHA)-based block copolymers: a review / J. Mai, K. Kockler, E. Parisi, C. Chan, S. Pratt, B. Laycock // International journal of biological macromolecules. – 2024. – Vol. 263. – P. 130204;

94. Omura, T. Microbial decomposition of biodegradable plastics on the deep-sea floor / T. Omura, N. Isobe, T. Miura, S. Ishii // Nature communications. – 2024. – Vol. 15, № 1. – P. 568;

95. Othman, N. Thermal properties of polyvinyl alcohol (PVOH) / corn starch blend film / N. Othman, N. Azahari, // Malaysian polymer journal. – 2011. – Vol. 6, № 6. – P. 147–154;

96. Liang, J. Preliminary findings of polypropylene carbonate (PPC) plastic film mulching effects on the soil microbial community / J. Liang, J. Zhang, Z. Yao, S. Luo // Agriculture (Switzerland). – 2022. – Vol. 12, № 3. – P. 406;

97. Cvek, M. Biodegradable films of PLA/PPC and curcumin as packaging materials and smart indicators of food spoilage / M. Cvek, U. Paul, J. Zia, G. Mancini, V. Sedlarik, A. Athanassiou // ACS Applied materials and interfaces. – 2022. – Vol. 14, № 12. – P. 14654–14667;

98. Archer, E. Biodegradable polycaprolactone (PCL) based polymer and composites / E. Archer, M. Torretti, S. Madbouly // Physical sciences reviews. – 2023. – Vol. 8, № 11. – P. 4391–4414;

99. Leja, K. Polymer biodegradation and biodegradable polymers – a review / K. Leja, G. Lewandowicz // Polish journal of environmental studies. – 2010. – Vol. 19, № 2. – P. 255–266;

100. Абрамов, В.В. Биополимеры : спасение или утопия? / В.В. Абрамов, Н.М. Чалая // Пластические массы. – 2019. – № 5. – С. 63–66;

101. Padsalgikar, A.D. Applications of plastics in cardiovascular devices / A.D. Padsalgikar // Plastics in medical devices for cardiovascular applications. – Oxford, 2017. – P. 133–176.

102. Vohlidal, J. Polymer degradation : a short review / J. Vohlidal // Chemistry

teacher international. – 2021. – Vol. 3, № 2. – P. 213–220;

103. Lobelle, D. Early microbial biofilm formation on marine plastic debris / D. Lobelle, M. Cunliffe // Marine pollution bulletin. – 2011. – Vol. 62, № 1. – P. 197–200;

104. Glaser, J.A. Biological degradation of polymers in the environment / J.A. Glaser // Plastics in the environment. – London, 2019. – P. 73–93;

105. Kim, B.H. Bacterial physiology and metabolism / B.H. Kim, G.M. Gadd. – Cambrige, 2008. – 553 p.;

106. Lacerda, C.M. Environmental proteomics : applications of proteome profiling in environmental microbiology and biotechnology / C.M. Lacerda, K.F. Reardon // Briefings in functional genomics and proteomics. – 2009. – Vol. 8, № 1. – P. 205;

107. Shan, Y. Single-cell techniques in environmental microbiology / Y. Shan, Y. Guo, W. Jiao, Y. Zeng // Processes. – 2023. – Vol. 11, № 4. – P. 178;

108. Briski, F. Environmental microbiology / F. Briski, M. Vukovic Domanovac // Environmental engineering : Basic principles. – 2018. – Vol. 6. – P. 85-120;

109. Borchardt, M.A. The environmental microbiology minimum information (emmi) guidelines : QPCR and dPCR quality and reporting for environmental microbiology / M.A. Borchardt, A.B. Boehm, M. Salit, S. Spencer, K. Wigginton, K.R. Noble// Environmental science and technology. – 2021. – Vol. 55, № 15. – P. 10210–10223;

110. Fried, J.R. Polymer science & technology / J.R. Fried. – Saddle river : Prentice hall, 2014. – 689 p.;

111. Krupp, L.R. Biodegradability of modified plastic films in controlled biological environments / L.R. Krupp, W.J. Jewell // Environmental science and technology. – 1992. – Vol. 26, № 1. – P. 104–142;

112. Thew, E. Recent advances and challenges in sustainable management of plastic waste using biodegradation approach / E. Thew, Z. Lee, P. Srinophakun, C. Ooi // Bioresource technology. – 2023. – Vol. 374. – P. 128772;

113. Chia, W.Y. Nature's fight against plastic pollution : algae for plastic biodegradation and bioplastics production / W.Y. Chia, D.Y. Tang, K.S. Khoo, A.K. Lup,

- K.W. Chew // Environmental science and ecotechnology. – 2020. – Vol. 4. – P. 100065;
114. Crystal Thew, X E. Enhancing plastic biodegradation process : strategies and opportunities / X E. Crystal Thew, S.C. Lo, R.N. Ramanan, B.T. Tey, N.D. Huy, O.C. Wei // Critical reviews in biotechnology. – 2024. – Vol. 44, № 3. – P. 477–494;
115. Amobonye, A. Plastic biodegradation : frontline microbes and their enzymes / A. Amobonye, P. Bhagwat, S. Singh, S. Pillai // Science of the total environment. – 2021. – Vol. 759. – P. 143536;
116. Yang, X. Plastic biodegradation by in vitro environmental microorganisms and in vivo gut microorganisms of insects / X. Yang, P. Wen, Y. Yang, P. Jia, W. Li, D. Pei // Frontiers in microbiology. – 2023. – Vol. 13. – P. 1–16;
117. Wierckx, N. Plastic biodegradation : challenges and opportunities / N. Wierckx, T. Narancic, C. Eberlein, R. Wei, O. Drzyzga, A. Magnin, H. Ballerstedt, S.T. Kenny, E. Pollet, L. Averous, K.E. O'Connor, W. Zimmermann, H.J. Heipieper, A. Prieto, J. Jiménez, L.M. Blank // Consequences of microbial interactions with hydrocarbons, oils, and lipids : biodegradation and bioremediation. – Luxembourg : Springer, 2018. – P. 333–361;
118. Rydz, J. Biosynthesis and biodegradation – eco-concept for polymer materials / J. Rydz, W. Sikorska, M. Musioł // International journal of molecular sciences. – 2024. – Vol. 25, № 5. – P. 2674
119. Lim B.K. Biodegradation of polymers in managing plastic waste – a review / B.K. Lim, E.S. Thian // Science of the total environment. – 2022. – Vol. 813. – P. 151880;
120. Srikanth, M. Biodegradation of plastic polymers by fungi : a brief review / M. Srikanth, T. Sandeep, K. Sucharitha, S. Godi // Bioresources and bioprocessing. – 2022. – Vol. 9, № 1. – P. 1–10;
121. Eubeler, J. Environmental biodegradation of synthetic polymers II. Biodegradation of different polymer groups / J. Eubeler, M. Bernhard, T. Knepper // TrAC – Trends in analytical chemistry. – 2010. – Vol. 29, № 1. – P. 84–100;
122. Easton, W. Acceleration of biodegradation using polymer blends and composites / Z.W. Easton, A.J. Essink, L.R. Comas, F.R. Wurm // Macromolecular chemistry and physics. – 2023. – Vol. 224, № 6. – P. 2200421;

123. Silva, R. Biodegradation of polymers : stages, measurement, standards and prospects / R. Silva, C. Marques, T. Arruda, S. Cocco // *Macromol.* – 2023. – Vol. 3, № 2. – P. 371–399;
124. Lear, G. Plastics and the microbiome : impacts and solutions / G. Lear, J. Kingsbury, S. Franchini, V. Gambarini, S.M. Maday, J.A. Wallbank, L. Weaver, O. Pantos // *Environmental microbiomes.* – 2021. – Vol. 16, № 1. – P. 2;
125. Ganster, J. Novel cellulose fibre reinforced thermoplastic materials / J. Ganster, H. Fink // *Cellulose.* – 2006. – Vol. 13, № 3. – P. 271–280;
126. Babaremu, K. Biopolymers : a suitable replacement for plastics in product packaging / K. Babaremu, O. Oladijo, E. Akinlabi // *Advanced industrial and engineering polymer research.* – 2023. – Vol. 6, № 4. – P. 333–340;
127. Fatehi, H. Biopolymers as green binders for soil improvement in geotechnical applications : a review / H. Fatehi, D. Ong, J. Yu, I. Chang // *Geosciences (Switzerland).* – 2021. – Vol. 11, № 7. – P. 291;
128. Lim, L. Processing technologies for poly (lactic acid) / L. Lim, R. Auras, M. Rubino // *Progress in polymer science (Oxford).* – 2008. – Vol. 33, № 8. – P. 820–852;
129. Namazi, H. Polymers in our daily life / H. Namazi // *BioImpacts.* – 2017. – Vol. 7, № 2. – P. 73–74;
130. Tokiwa, Y. Biodegradability of plastics / Y. Tokiwa, B. Calabia, C. Ugwu, S. Aiba // *International journal of molecular sciences.* – 2009. – Vol. 10, № 9. – P. 3722–3742;
131. Singh, B. Mechanistic implications of plastic degradation / B. Singh, N. Sharma // *Polymer degradation and stability.* – 2008. – Vol. 93, № 3. – P. 561–584;
132. Flemming, H. The biofilm matrix / H. Flemming, J. Wingender // *Nature reviews microbiology.* – 2010. – Vol. 8, № 9. – P. 623–633;
133. O'Toole, G. Biofilm formation as microbial development / G. O'Toole, H. Kaplan, R. Kolter // *Annual review of microbiology.* – 2000. – Vol. 54. – P. 49–79;
134. Gu, J.D. Microbial colonization of polymeric materials for space applications and mechanisms of biodeterioration : a review / J.D. Gu // *International biodeterioration and biodegradation.* – 2007. – Vol. 59, № 3. – P. 170–179;

135. Allen, N.S. Polymer degradation and stabilisation / N.S. Allen // Polymer Photochemistry. – 1986. – Vol. 7, № 2. – P. 161–162;
136. Calmon-Decriaud, A. Standard methods for testing the aerobic biodegradation of polymeric materials. review and perspectives / A. Calmon-Decriaud, V. Bellon-Maurel, F. Silvestre // Advances in polymer science. – 1998. – Vol. 135. – P. 207–226;
137. Ebnesajjad, S. Handbook of biopolymers and biodegradable plastics : properties, processing and applications / S. Ebnesajjad. – New York, 2012.– 472 p.;
138. Mumtaz, T. Study of environmental biodegradation of LDPE films in soil using optical and scanning electron microscopy / T. Mumtaz, M. Khan, M. Hassan // Micron. – 2010. – Vol. 41, № 5.– P. 430–438;
139. Restrepo-Florez, J. Microbial degradation and deterioration of polyethylene – a review / J. Restrepo-Florez, A. Bassi, M. Thompson // International biodeterioration and biodegradation. – 2014. – Vol. 88. – P. 83–90;
140. Arkatkar, A. Approaches to enhance the biodegradation of polyolefins / A. Arkatkar, J. Arutchelvi, M. Sudhakar, S. Bhaduri // The open environmental engineering journal. – 2009. – Vol. 2, № 1. – P. 68–80;
141. Seneviratne, G. Polyethylene biodegradation by a developed penicillium-bacillus biofilm / G. Seneviratne, N. Tennakoon, M. Weerasekara, K. Nandasena // Current science. – 2006. – Vol. 90, № 1. – P. 20–21;
142. Esmaeili, A. Biodegradation of low-density polyethylene (LDPE) by mixed culture of *lysinibacillus xylanilyticus* and *aspergillus niger* in soil / A. Esmaeili, A. Pourbabaee, H. Alikhani, F. Shabani, E. Esmaeili // PLoS ONE. – 2013. – Vol. 8, № 9. – P. 71720;
143. Usha, R. Screening of polyethylene degrading microorganisms from garbage soil / R. Usha, T. Sangeetha, P. Muthusamy // Libyan agriculture research center journal international. – 2011. – Vol. 2, № 4. – P. 200–204;
144. Arkatkar, A. Growth of *pseudomonas* and *bacillus* biofilms on pretreated polypropylene surface / A. Arkatkar, A. A. Juwarkar, S. Bhaduri, P. Uppara // International biodeterioration and biodegradation. – 2010. – Vol. 64, № 6. – P. 530–536;
145. Kathiresan, K. Polythene and plastic-degrading microbes in an Indian

mangrove soil / K. Kathiresan // Revista de biología tropical. – 2003. – Vol. 51, № 3. – P. 629–633;

146. Yamada-Onodera, K. Degradation of polyethylene by a fungus, *penicillium simplicissimum* YK / K. Yamada-Onodera, H. Mukumoto, Y. Katsuyaya, A. Saiganji // Polymer Degradation and Stability. – 2001. – Vol. 72, № 2. – P. 323–327;

147. Ribitsch, D. Enhanced cutinase-catalyzed hydrolysis of polyethylene terephthalate by covalent fusion to hydrophobins / D. Ribitsch, E. Acero, A. Przylucka, S. Zitzenbacher, A. Marold, C. Gamerith, R. Tscheliebnig, A. Jungbauer, H. Rennhofer, H. Lichtenegger, H. Amenitsch, K. Bonazza, C. Kubicek, I. Druzhinina, G. Guebitz// Applied and environmental microbiology. – 2015. – Vol. 81, № 11. – P. 3586–3592;

148. Donati, N. Recycling rice husk ash as a filler on biodegradable cassava starch-based foams / N. Donati, J. Spada, I. Tessaro // Polymer bulletin. – 2023. – Vol. 80, № 9. – P. 1–18;

149. Janik, H. Novel biodegradable potato starch-based compositions as candidates in packaging industry, safe for marine environment / H. Janik, M. Sienkiewicz, A. Przybytek, Agnieszka Guzman, J. Kucinska-Lipka, A. Kosakowska // Fibers and polymers. – 2018. – Vol. 19, № 6. – P. 1166–1174;

150. Ayyubi, S. The effect of composition on mechanical properties of biodegradable plastic based on chitosan/cassava starch/PVA/crude glycerol : optimization of the composition using box behnken design / S. Ayyubi, A. Purbasari, Kusmiyati // Materials today : proceedings. – 2022. – Vol. 63. – P. 78–83;

151. Skariyachan, S. Enhanced polymer degradation of polyethylene and polypropylene by novel thermophilic consortia of *brevibacillus* sps. and *aneurinibacillus* sp. screened from waste management landfills and sewage treatment plants / S. Skariyachan, A. Patil, A. Shankar, M. Manjunath // Polymer degradation and stability. – 2018. – Vol. 149. – P. 52–68;

152. Bombelli, P. Polyethylene bio-degradation by caterpillars of the wax moth *galleria mellonella* / P. Bombelli, C. Howe, F. Bertocchini // Current biology. – 2017. – Vol. 27, № 8. – P. 292–293;

153. Huerta Lwanga, E. Decay of low-density polyethylene by bacteria extracted

from earthworm's guts : a potential for soil restoration / E. Huerta Lwanga, B. Thapa, X. Yang, H. Gertsen, T. Salanki, V. Geissen, P. Garbeva // *Science of the total environment*. – 2018. – Vol. 624. – P. 753–757;

154. Biodegradation of polyethylene by enterobacter sp. D1 from the guts of wax moth *galleria mellonella* / L. Ren, L. Men, Z. Zhang, F. Guan, J. Tian, B. Wang, J. Wang, Y. Zhang, W. Zhang// *International journal of environmental research and public health*. – 2019. – Vol. 16, № 11. – P. 1941;

155. Yang, S.S. Biodegradation of polystyrene wastes in yellow mealworms (larvae of *Tenebrio molitor Linnaeus*) : factors affecting biodegradation rates and the ability of polystyrene-fed larvae to complete their life cycle / S. Yang, A. Brandon, J. Flanagan, J. Yang, D. Ning, S. Cai, H. Fan, Z. Wang, J. Ren, E. Benbow, N. Ren, R. Waymouth, J. Zhou, C. Criddle, W. Wu // *Chemosphere*. – 2018. – Vol. 191. – P. 979–989;

156. Frajedas, N.A. The recycling of container and packaging waste in the Spanish retail distribution sector / N.A. Frajedas, C.G. Ayerbe, M.P. Iglesias, P. Rivera // *Environment and planning A*. – 2005. – Vol. 37, № 8. – P. 1461–1477;

157. Raza, A. An analysis of the circular economy practices of pesticide container waste in Pakistan / A. Raza, S. Naqvi, M. Mehdi, M. Usman // *Recycling*. – 2023. – Vol. 8, № 1. – P. 4;

158. Lane, G.W. Examining recycling container attributes and household recycling practices / G.W. Lane, T.P. Wagner // *Resources, conservation and recycling*. – 2013. – Vol. 75. – P. 32–40;

159. Olkhov, A.A. The influence of technological factors and polar molecules on the structure of fibrillar matrices based on ultrafine poly-3-hydroxybutyrate fibers obtained via electrospinning / A.A. Olkhov, P.M. Tyubaeva, Y.N. Zernova, V. Markin // *Technologies*. – 2023. – Vol. 11, № 5. – P. 118;

160. Dos Santos, K. A. M. Photo-degradation of synthetic and natural polyisoprenes at specific UV radiations / K. A. M. Dos Santos, P. A. Z. Suarez, J. C. Rubim // *Polymer Degradation and Stability*. – 2005. – Vol. 90, № 1. – P. 34–34;

161. Bode, H. Bacterial degradation of natural and synthetic rubber / H. Bode, K.

- Kerkhoff, D. Jendrossek // Biomacromolecules. – 2001. – Vol. 2, № 1. – P. 295–303;
162. Mastalygina, E. Effect of natural rubber in polyethylene composites on morphology, mechanical properties and biodegradability / E. Mastalygina, I. Varyan, N. Kolesnikova, M. Gonzalez, A. Popov // Polymers. – 2020. – Vol. 12, № 2. – P. 437;
163. Kim, M. A review of biodegradable plastics : chemistry, applications, properties, and future research needs / M. Kim, H. Chang, L. Zheng, Q. Yan, B. Pfleger, J. Klier, K. Nelson, E. Majumder, G. Huber // Chemical Reviews. – 2023. – Vol. 123, № 16. – P. 9915–9939;
164. Cheng, A. Degradation of oxo-biodegradable rubber and its impact on ecosystem services / A. Cheng, N. Hairon Azhar, R. Abdullah, S. Lee // European Polymer journal. – 2023. – Vol. 190. – P. 112026;
165. Heimowska, A. Environmental degradation of oxo-biodegradable polyethylene bags / A. Heimowska // Water (Switzerland). – 2023. – Vol. 15, № 23. – P. 4059;
166. Sudrajat, A. Consumer-driven evaluation of ecoplas as a sustainable flexible packaging in Jakarta / A. Sudrajat, S. Withaningsih, S. Sunardi // E3S web of conferences. – 2024. – Vol. 495. – P. 12;
167. Brando, J.A. Characterization of the abiotic degradation of oxo-biodegradable polypropylene obtained from transition metal-free pro-oxidant / J.A. Brando, P.T. Martin, F.P. Morisso, E.L. Francisquetti, R.M. Santana // Polymer degradation and stability. – 2024. – Vol. 223. – P. 110741;
168. Corti, A. Assessment of the whole environmental degradation of oxo-biodegradable linear low density polyethylene (LLDPE) films designed for mulching applications / A. Corti, M. Sudhakar, E. Chiellini // Journal of polymers and the environment. – 2012. – Vol. 20, № 4. – P. 1007–1018;
169. Chellathurai, M. Biodegradable polymeric insulin microneedles—a design and materials perspective review / M. Chellathurai, S. Mahmood, Z. Sofian, C. Hee, R. Sundarapandian, H. Ahamed, C. Kandasamy, A. Hilles, N. Hashim, A. Janakiraman // Drug delivery. – 2024. – Vol. 31, № 1. – P. 2296350;
170. Cakmak, O.K. Biodegradable polymers – a review on properties, processing,

and degradation mechanism / O.K. Cakmak // Circular economy and sustainability. – 2024. – Vol. 4, № 1. – P. 339–362;

171. Shamshina, J. Ionic liquids as designed, multi-functional plasticizers for biodegradable polymeric materials : a mini-review /J. Shamshina, P. Berton // International journal of molecular sciences. – 2024. – Vol. 25, № 3. – P. 1720;

172. Panchal, S.S. Synthetic biodegradable polymeric materials in non-viral gene delivery / S.S.Panchal, D.V. Vasava // International journal of polymeric materials and polymeric biomaterials. – 2024. – Vol. 73, № 6. – P. 1–12;

173. Salikhov, R.B. Study of thermal properties of biodegradable composite materials based on recycled polypropylene / R. Salikhov, M. Bazunova, A. Bazunova, T. Salikhov, V. Zakharov // Letters on materials. – 2018. – Vol. 8, № 4. – P. 485–488;

174. Ji, H. Biodegradation of low-density polyethylene by plasma-activated *Bacillus* strain / H. Ji, S. Yoo, S. Park // Chemosphere. – 2024. – Vol. 349. – P. 140763;

175. Lv, S. Biodegradation of typical plastics : from microbial diversity to metabolic mechanisms / S. Lv, Y. Li, S. Zhao, M. Lee // International journal of molecular sciences. – 2024. – Vol. 25, № 1. – P. 593;

176. Dimassi, S.N. Investigation on the effect of several parameters involved in the biodegradation of polyethylene (PE) and low-density polyethylene (LDPE) under various seawater environments / S.N. Dimassi, J.N. Hahladakis, M.A. Chamkha, M.I. Ahmad, M.A. Al-Ghouti, S. Sayadi // Science of the total environment. – 2024. – Vol. 912.– P. 168870;

177. Mahmood, H. Ionic liquids assisted processing of renewable resources for the fabrication of biodegradable composite materials / H. Mahmood, M. Moniruzzaman, S. Yusup, T. Welton // Green chemistry. – 2017. – Vol. 19, № 9. – P. 2051–2075;

178. Potoroko, I. Biodegradable composite materials based on potato starch and polyvinyl alcohol / I. Potoroko, A. Malinin, A. Tsaturov, A. Ignatova // Food industry. – 2022. – Vol. 7, № 4. – P. 136–177;

179. Ochi, S. Mechanical properties of kenaf fibers and kenaf / PLA composites / S. Ochi // Mechanics of materials. – 2008. – Vol. 40, № 4–5. – P. 446–452;

180. Chen, Z. Advances and applications of cellulose bio-composites in

biodegradable materials / Z. Chen, T. Aziz, H. Sun, A. Ullah, A. Ali, L. Cheng, R. Ullah, F. Khan // Journal of polymers and the environment. – 2023. – Vol. 31, № 6. – P. 1–12;

181. Barikani, M. Preparation and application of chitin and its derivatives : a review / M. Barikani, E. Oliaei, H. Seddiqi, H. Honarkar // Iranian polymer journal (English edition). – 2014. – Vol. 23, № 4. – P. 307–326;

182. Barczewski, M. High-density polyethylene – expanded perlite composites : structural oriented analysis of mechanical and thermomechanical properties / M. Barczewski, A. Hejna, P. Kosmela, O. Mysiukiewicz // Materiale plastice. – 2022. – Vol. 59, № 3. – P. 52–63;

183. Jalali-Arani, A. Preparation of thermoplastic elastomers based on silicone rubber and polyethylene by thermomechanical reactive blending : effects of polyethylene structural parameters / A. Jalali-Arani, A. Katbab, H. Nazockdast // Journal of applied polymer science. – 2003. – Vol. 90, № 12. – P. 3402–3408;

184. Rabek, J.F. Photosensitized degradation of polymers / J.F. Rabek. – Washington, 1976. – 596 p.;

185. Pignataro, E. Flying toward a plastic-free world : can drosophila serve as a model organism to develop new strategies of plastic waste management? / E. Pignataro, F. Pini, A. Barbanente, F. Arnesano, A. Palazzo, R. Marsano // Science of the total environment. – 2024. – Vol. 914. – P. 169942;

186. Sabei, A. Biodegradation of UV light treated plastic waste using local bacterial isolates / A. Sabei, I. Gatea, N. Mousa, A. Abbas // Pollution. – 2024. – Vol. 10, № 1. – P. 404–413;

187. Briassoulis, D. Biodegradation of plastics in the pelagic environment of the coastal zone – proposed test method under controlled laboratory conditions / D. Briassoulis, A. Pikasi, N. Papardaki, A. Mistriotis // Science of the total environment. – 2024. – Vol. 912. – P. 168889;

188. Muthukumar, A. Biodegradation of plastics – a brief review / A. Muthukumar, S. Veerappapillai // International journal of pharmaceutical sciences review and research. – 2015. – Vol. 31, № 2. – P. 204–209;

189. Asiandu, A. Aquatic plastics waste biodegradation using plastic degrading

microbes / A. Asiandu, A. Wahyudi, S. Sari // Journal of microbiology, biotechnology and food sciences. – 2022. – Vol. 11, № 5. – P. 3724;

190. Baldera-Moreno, Y. Biotechnological aspects and mathematical modeling of the biodegradation of plastics under controlled conditions / Y. Baldera-Moreno, V. Pino, A. Farres, A. Banerjee, F. Gordillo, R. Andler // Polymers. – 2022. – Vol. 14, № 3. – P. 375;

191. Kim, Y. Biodegradation of polystyrene and systems biology-based approaches to the development of new biocatalysts for plastic degradation / Y. Kim, S. Kim, C. Park, S. Yeom // Current opinion in systems biology. – 2024. – Vol. 37. – P. 100505;

192. Habib, T. Biodegradation of plastics – an overview / T. Habib, M. Muhammad, Y. Liu, B. Fang, W. Li // Microbiome-assisted bioremediation. – New York, 2024. – P. 171–197;

193. Ghosh, T. Microbial biodegradation of plastic : a noble approach / T. Ghosh, O. Sharkhel, N. Nandi // Acta scientific microbiology. – 2024. – Vol. 7, № 2. – P. 72–78;

194. He, Y. Current advances, challenges and strategies for enhancing the biodegradation of plastic waste / Y. He, X. Deng, L. Jiang, L. Hao, Y. Shi, M. Lyu, L. Zhang, S. Wang // Science of The Total Environment. – 2024. – Vol. 906. – P. 167850;

195.

196. Ciuffi, B. Plastic pretreatment : The key for efficient enzymatic and biodegradation processes /B. Ciuffi, E. Fratini, R. Luca // Polymer Degradation and Stability. – 2024. – Vol. 222, № 3. – P. 110698;

197. Istomina, A. Biodegradation of polyethylene in digestive gland homogenates of marine invertebrates / A. Istomina, V. Chelomin, A. Mazur, A. Zhukovskaya, A. Karpenko, M. Mazur // Peer journal. – 2024. – Vol. 12. – P. 17041;

198. Chinaglia, S. Biodegradation of plastics in soil : the effect of water content / S. Chinaglia, E. Esposito, M. Tosin, M. Pecchiari // Polymer degradation and stability. – 2024. – Vol. 222, № 3. – P. 110691;

199. Marine biodegradation of plastic films by alcanivorax under various ambient temperatures : bacterial enrichment, morphology alteration, and release of degradation

products / Y. Zhang, Y. Cao, B. Chen, G. Dong // Science of the total environment. – 2024. – Vol. 917. – P. 170527;

200. Youssef, A. Evaluation of corn husk fibers reinforced recycled low density polyethylene composites / A. Youssef, A. El-Gendy, S. Kamel // Materials chemistry and physics. – 2015. – Vol. 152, № 2. – P. 26–33;

201. Ayswarya, E. Rice husk ash – a valuable reinforcement for high density polyethylene / E. Ayswarya, V. Francis, V. Renju, E. Thachil // Materials and design. – 2012. – Vol. 41. – P. 1–7;

202. Bhoopathi, R. Fabrication and property evaluation of banana-hemp-glass fiber reinforced composites / R. Bhoopathi, M. Ramesh, D. Chokkalingam // Procedia engineering. – 2014. – Vol. 97. – P. 2032–2041;

203. Singh, S. Tensile and flexural behavior of hemp fiber reinforced virgin-recycled hdpe matrix composites / S. Singh, D. Deepak, L. Aggarwal, V. Gupta // Procedia materials science. – 2014. – Vol. 6. – P. 1696–1702;

204. Ammala A. Progress in polymer science an overview of degradable and biodegradable polyolefins / A. Ammala, S. Bateman, K. Dean, E. Petinakis, P. Sangwana, S. Wonga, Q. Yuana, L. Yua, C. Patrick, K.H. Leong // Progress in polymer science. – 2011. – Vol. 36, № 8. – P. 1015–1049;

205. Han, Y. Effects of tensile stress and soil burial on mechanical and chemical degradation potential of agricultural plastic films / Y. Han, M. Wei, X. Shi, D. Wang // Sustainability (Switzerland). – 2020. – Vol. 12, № 19. – P. 7985;

206. Badrinath, R. Comparative investigation on mechanical properties of banana and sisal reinforced polymer based composites / R. Badrinath, T. Senthilvelan // Procedia materials science. – 2014. – Vol. 5. – P. 2263–2272;

207. Choudhury, N.R. Influence of interaction promoter on the properties of thermoplastic elastomeric blends of natural rubber and polyethylene / N.R. Choudhury, A.K. Bhowmick // Journal of materials science. – 1988. – Vol. 23, № 6. – P. 518–541;

208. Jamil, M.S. Effects of rice husk filler on the mechanical and thermal properties of liquid natural rubber compatibilized high-density polyethylene/natural rubber blends / M. S. Jamil, I. Ahmad, I. Abdullah // Journal of polymer research. – 2006.

– Vol. 13, № 4. – P. 315–321;

209. Akhtar, S. Effect of blend ratio on the tear-fracture topography of low-density polyethylene-natural rubber blends / S. Akhtar, P. De, S. De // Journal of materials science letters. – 1986. – Vol. 5, № 4. – P. 399–401;

210. Pichaiyut, S. Biodegradability and thermal properties of novel natural rubber/linear low density polyethylene / thermoplastic starch ternary blends / S. Pichaiyut, C. Nakason, S. Wisunthorn // Journal of polymers and the environment. – 2018. – Vol. 26, № 7. – P. 2855–2866;

211. Kaur, I. Study of the biodegradation behavior of soy protein-grafted polyethylene by the soil burial method / I. Kaur, T. Bhalla, N. Deepika, N. Gautam // Journal of applied polymer science. – 2009. – Vol. 111, № 5. – P. 2460–2467;

212. Whba, R. Natural rubber-based polymer electrolytes for electrochemical devices : modification, challenges, advances, and perspectives / R. Whba, S. Su'ait, S. Sahinbay, F. Whba // Journal of energy storage. – 2024. – Vol. 83. – P. 110593;

213. Jantachum, P. Compatibilization of cellulose nanocrystal-reinforced natural rubber nanocomposite by modified natural rubber / P. Jantachum, P. Phinyocheep // Polymers. – 2024. – Vol. 16, № 3. – P. 363;

214. Arunwarakorn, S. Forecasting equilibrium quantity and price on the world natural rubber market / S. Arunwarakorn, K. Suthiwartnarueput, P. Pornchaiwiseskul // Kasetart journal of social sciences. – 2019. – Vol. 40, № 1. – P. 8–16;

215. Anto, J. A comprehensive summary on the enhancement of properties of concrete with recycled polypropylene materials / J. Anto, M. Bhuvaneshwari // Structural concrete. – 2024. – Vol. 25, № 1. – P. 225–238;

216. Gluck, F. Determination of thermomechanical properties in recycled PLA filaments for 3D printers / F. Gluck, E.L. Francisquetti, A.L. Gasparin // Observatorio de la Economia Latin-American. – 2024. – Vol. 22, № 2. – P. 3346.

217. Zhang, Q. solvent-promoted catalyst-free recycling of waste polyester and polycarbonate materials / Q. Zhang, C. Hu, P. Li, F. Bai, X. Pang, X. Chen // ACS Macro letters. – 2024. – Vol. 13, № 2. – P. 151–157;

218. Briassoulis, D. Biodegradation of plastics in the pelagic environment of the

coastal zone – Proposed test method under controlled laboratory conditions / D. Briassoulis, A. Pikasi, N. G. Papardaki, A. Mistriotis // Science of The Total Environment. – 2024. – Vol. 912. – P. 168889;

219. Gallert, C. Degradation of latex and of natural rubber by streptomyces strain La 7 / C. Gallert // Systematic and applied microbiology. – 2000. – Vol. 23, № 3. – P. 433–441;

220. Sakdapipanich, J. Molecular structure of natural rubber and its characteristics based on recent evidence / J. Sakdapipanich, P. Rojruthai // Biotechnology – molecular studies and novel applications for improved quality of human life. – Rijeka, 2012. – P. 213–238;

221. Lima, D.R. Biodegradation of natural rubber latex films by highlighting the crosslinked bond / D.R. Lima, I.R. Vieira, E.B. Rocha, A.M. Furtado // Industrial crops and products. – 2023. – Vol. 204. – P. 117290;

222. Chengalroyen, M. Characterization of rubber degrading isolates / M. Chengalroyen, E. Dabbs // Journal of microbiology, biotechnology and food sciences. – 2012. – Vol. 2, № 3. – P. 872–885;

223. Даутова, А.Н. Биодеградиуремые полимерные композиции на основе стеклонаполненного полиамида и натурального каучука : автореф. дис. ... канд. тех. наук : 05.17.06 / Даутова Алсу Нуретдиновна. – Казань, 2019. – 22 с.;

224. Алексеев, Е.И. Влияние малых добавок натурального каучука на реологические и физико-механические свойства полиэтилена низкой плотности / Е.И. Алексеев, В.В. Янов, Л.А. Зенитова // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 12. – С. 5–6;

225. Алексеев, Е.И. Биодеградиуемые полимерные композиции на основе полиэтилена и натурального каучука : дис. ... канд. техн. наук : 2.6.11 / Алексеев Евгений Игоревич. – Казань, 2023. – 133 с.

226. Jendrossek, D. Bacterial degradation of natural rubber : a privilege of actinomycetes? / D. Jendrossek, G. Tomasi, R. Kroppenstedt // FEMS Microbiology letters. – 1997. – Vol. 150, № 2. – P. 179–188;

227. Rose, K. Identification and characterization of genes from streptomyces sp. strain K30 responsible for clear zone formation on natural rubber latex and poly (cis-1,4-isoprene) rubber degradation / K. Rose, K. Tenberge, A. Steinbüchel // Biomacromolecules. – 2005. – Vol. 6, № 1. – P. 180–188;
228. Shah, A. Biodegradation of natural and synthetic rubbers : a review / A. Shah, F. Hasan, Z. Shah, N. Kanwal // International biodeterioration and biodegradation. – 2013. – Vol. 83. – P. 145–157;
229. De Vries, O. Zersetzung von Kautschuk-Kohlenwasserstoff durch Pilze / O De Vries. – Zbl. Bakteriol. Parasitenkd. Infektionskrankh. Abt. II – 1928. – Vol. 74. – P. 22–24;
230. Kalinenko, V.O. The role of actinomyces and bacteria in decomposing rubber / V.O. Kalinenko // Mikrobiologija (U.S.S.R.). – 1938. Vol. 17. – P. 119–128;
231. Kwiatkowska, D. Microbiological deterioration of natural rubber sheet by soil microorganisms / D. Kwiatkowska, B.J. Zyska, L.P. Zankowicz // Biodeterioration. – 1989. – Vol. 4. – P. 135–141;
232. Linos, A. Biodegradation of natural and synthetic rubbers / A. Linos, A. Steinbuchel // Biopolymers online. – 2001. – P. 321–334;
233. Tsuchii, A. Microbial degradation of natural rubber vulcanizates / A. Tsuchii, T. Suzuki, K. Takeda // Applied and environmental microbiology. – 1985. – Vol. 50, № 4. – P. 965–970;
234. Tsuchii, A. Microbial degradation of natural rubber / A. Tsuchii // Progress in industrial microbiology. – 1995. – Vol. 32. – P. 177–187;
235. Позднякова, О.Ф. Масс-спектрометрическое изучение гидролитической деструкции сополимера этилена с винилацетатом на поверхности металла / О.Ф. Позднякова, К.В. Прасолов, А.Д. Яковлев // Журнал прикладной химии. – 1988. – №. 7. – С. 1582–1586;
236. Кириллова, Э.И. Старение и стабилизация термопластов / Э.И. Кириллова, Э.С.Шульгина. – Л. : Химия, 1988. – 240 с.
237. Брык, М.Т. Деструкция наполненных полимеров / М.Т. Брык. – Л. : Химия, 1989. – 192 с.;

238. Мэнсон, Д.А. Полимерные смеси и композиты / Д.А. Мэнсон, А.Х. Сперлинг. – М. : Химия, 1979. – 440 с.;
239. Гиллет, Д. Фотофизика и фотохимия полимеров. Введение в изучении фотопроцессов в макромолекулах / Д. Гиллет. – М. : Мир, 1998. – 435 с.;
240. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнев. – М. : Высшая школа, 1988. – 312 с.;
241. Эмануэль, Н.М. Химическая физика старения и стабилизации полимеров / Н.М. Эмануэль, А.Л. Бучаченко. – М. : Наука, 1982. – 360 с.;
242. Kaiser, K. Recycling of polymer-based multilayer packaging : a review / K. Kaiser, M. Schmid, M. Schlummer // Recycling. – 2018. – Vol. 3, № 1. – P. 1;
243. Zhou, J. Mechanochemical degradation and recycling of synthetic polymers / J. Zhou, T. Hsu, J. Wang // Angewandte chemie – international edition. – 2023. – Vol. 62, № 27. – P. 2023;
244. Chanda, M. Chemical aspects of polymer recycling / M. Chanda // Advanced industrial and engineering polymer research. – 2021. – Vol. 4, № 3. – P. 133–150;
245. Dorigato, A. Recycling of polymer blends / A. Dorigato // Advanced industrial and engineering polymer research. – 2021. – Vol. 4, № 2. – P. 53–69;
246. Achilias, D. Recycling of polymers from plastic packaging materials using the dissolution-reprecipitation technique / D. Achilias, A. Giannoulis, G. Papageorgiou // Polymer bulletin. – 2009. – Vol. 63, № 3. – P. 449–465;
247. Premraj, R. Biodegradation of polymers / R. Premraj, M. Doble // Indian journal of biotechnology. – 2005. – Vol. 4, № 2. – P. 186–193;
248. Roohi, K. Microbial enzymatic degradation of biodegradable plastics / Roohi, K. Bano, M. Kuddus, M. Zaheer, Q. Zia, M. Khan, G. Ashraf, A. Gupta, G. Aliev // Current pharmaceutical biotechnology. – 2017. – Vol. 18, № 5. – P. 429–440;
249. Bher, A. Boosting degradation of biodegradable polymers / A. Bher, Y. Cho, R. Auras // Macromolecular rapid communications. – 2023. – Vol. 44, № 5. – P. 2200;
250. Fiandra, E. Designing biodegradable alternatives to commodity polymers / E. Fiandra, L. Shaw, M. Starck, C. McGurk, C. Mahon // Chemical society reviews. – 2023. – Vol. 52, № 23. – P. 8085–8105;

251. Banerjee, A. Enzymatic degradation of polymers : a brief review / A. Banerjee, K. Chatterjee, G. Madras // Materials science and technology (United Kingdom). – 2014. – Vol. 30, № 5. – P. 567–573;
252. Degradable polyethylene : fantasy or reality / P. Roy, M. Hakkarainen, I. Varma, A. Albertsson // Environmental science and technology. – 2011. – Vol. 45, № 10. – P. 4217–4227;
253. Balasubramanian, V. High-density polyethylene (HDPE)-degrading potential bacteria from marine ecosystem of Gulf of Mannar, India / V. Balasubramanian, K. Natarajan, B. Hemambika, N. Ramesh, C. Sumathi, R. Kottaimuthu, V. Kannan // Letters in applied microbiology. – 2010. – Vol. 51, № 2. – P. 205–211;
254. Gilan, I. Colonization, biofilm formation and biodegradation of polyethylene by a strain of *Rhodococcus ruber* / I. Gilan, Y. Hadar, A. Sivan // Applied microbiology and biotechnology. – 2004. – Vol. 65, № 1. – P. 97–104;
255. Artham, T. Biofouling and stability of synthetic polymers in sea water / T. Artham, M. Sudhakar, R. Venkatesan, C. Nair, K. Murty, M. Doble // International biodeterioration and biodegradation. – 2009. – Vol. 63, № 7. – P. 884–890;
256. Liengprayoon, S. Glycolipid composition of *Hevea brasiliensis* latex / S. Liengprayoon, K. Sriroth, E. Dubreucq, L. Vaysse // Phytochemistry. – 2011. – Vol. 72, № 14–15. – P. 1902–1913;
257. Le, H. The role of linked phospholipids in the rubber-filler interaction in carbon nanotube (CNT) filled natural rubber (NR) composites / H. Le, S. Abhijeet, S. Ilisch, J. Klehm // Polymer. – 2014. – Vol. 55, № 18. – P. 4738–4747;
258. Zhuang, X. Biodegradable polymers : a promising solution for green energy devices / X. Zhuang, F. Wang, X. Hu // European polymer journal. – 2024. – Vol. 204. – P. 301;
259. Moshhood, T. Sustainability of biodegradable plastics : a review on social, economic, and environmental factors / T. Moshhood, G. Nawarir, F. Mahmud // Critical reviews in biotechnology. – 2022. – Vol. 42, № 6. – P. 892–912;
260. Raghavan, D. DSC and FTIR characterization of biodegradation of polyethylene / D. Raghavan, A. Torma // Polymer engineering & science. – 1992. –

Vol. 32, № 6. – P. 438–442;

261. Колесникова, Н.Н. Биоразлагаемые композиционные материалы на основе полиэтилена и древесной муки / Н.Н. Колесникова, А.В. Королева, А Н. Лихачев, Ю.К. Луканина, П.В. Пантюхов, А.А. Попов, А.В. Хватов, О.В. Стоянов, Г.Е. Заиков, Х.С. Абзальдинов // Вестник казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 21. – С. 164–167;

262. Luckachan, G.E. Biodegradable polymers – a review on recent trends and emerging perspectives / G. Luckachan, C. Pillai // Journal of polymers and the environment. – 2011. – Vol. 19, № 3. – P. 637–676;

263. Glaskova-Kuzmina, T. Durability of biodegradable polymer nanocomposites / T. Glaskova-Kuzmina, O. Starkova, S. Gaidukovs, O. Platnieks, G. Gaidukova // Polymers. – 2021. – Vol. 13, № 19. – P. 3375.

264. Zhuang X. Biodegradable polymers : a promising solution for green energy devices / X. Zhuang, F. Wang, X. Hu // European polymer journal. – 2024. –Vol. 204. – P. 93–100;

265. Asghari, F. Biodegradable and biocompatible polymers for tissue engineering application : a review / F. Asghari, M. Samiei, K. Adibkia, A. Akbarzadeh, S. Davaran // Artificial cells, nanomedicine and biotechnology. – 2017. –Vol. 45, № 2. – P. 185–192;

266. Laycock, B. Lifetime prediction of biodegradable polymers / B. Laycock, M. Nicolic, J. Colwell, E. Gauthier, P. Halley, S. Bottle, G. George // Progress in polymer science. – 2017. – Vol. 71. – P. 1–167;

267. Baidurah, S. Methods of analyses for biodegradable polymers : a review / S. Baidurah // Polymers. – 2022. – Vol. 14, № 22. – P. 4928;

268. Hayashi, Y. Production of natural rubber from para rubber tree / Y. Hayashi // Plant biotechnology. – 2009. – Vol. 26, № 1. – P. 67–70;

269. Dieu, T.V. Review : natural rubber – improvement of properties / T.V. Dieu, B.B. Chuong, D.V. Hung, N.H. Tung // Vietnam journal of chemistry. – 2023. – Vol. 61, № 3. – P. 269–283;

270. Bottner, L. Natural rubber reduces herbivory and alters the microbiome below ground / L. Bottner, A. Malacrino, C. Gronover, N. Deenen, B. Müller, S. Xu, J.

Gershenzon, D. Prüfer, M. Huber // New phytologist. – 2023. – Vol. 239, № 4. – P. 1475–1489;

271. Nguyen, L.H. Biodegradation of natural rubber and deproteinized natural rubber by enrichment bacterial consortia / L.H. Nguyen, H.D. Nguyen, P.T. Tran, T.T. Nghiem, T.T. Nguyen, V.L. Dao, T.N. Phan, A.K. To, M. Hatamoto, T. Yamaguchi, D. Kasai, M. Fukuda // Biodegradation. – 2020. – Vol. 31, № 4–6. – P. 303–317;

272. Rosli, N.A. Mechanical and thermal properties of natural rubber-modified poly (lactic acid) compatibilized with telechelic liquid natural rubber / N. Rosli, I. Ahmad, F. Anuar, I. Abdullah // Polymer testing. – 2016. – Vol. 54. – P. 196–202;

273. Olejnik, O. Recent progress in bio-based elastomers with intrinsic self-healing mechanisms – part I : natural rubber modifications / O. Olejnik, A. Masek // Journal of saudi chemical society. – 2023. – Vol. 27, № 4. – P. 101676;

274. Bosco, F. Biodegradation of natural rubber : microcosm study / F. Bosco, C. Mollea // Water, air, and soil pollution. – 2021. – Vol. 232, № 6.– P. 227;

275. Sethulekshmi, A. A comprehensive review on the recent advancements in natural rubber nanocomposites / A. Sethulekshmi, A. Saritha, K. Joseph // International journal of biological macromolecules. – 2022. – Vol. 194. – P. 819–842;

276. Harussani, M.M. Determination of the tensile properties and biodegradability of cornstarch-based biopolymers plasticized with sorbitol and glycerol / M.M. Harussani, S.M. Sapuan, A.M. Firdaus, Y.A. El-Badry, E.E. Hussein, Z.M. El-Bahy// Polymers. – 2021. – Vol. 13, № 21. – P. 154;

277. ISO 527-3. 527-3. Plastics – determination of tensile properties – part 3 : test conditions for films and sheets. – Geneva, 1997. – 9 p.;

278. ГОСТ 270-75. Резина. Метод определения упругопрочных свойств при растяжении. – М. : Изд-во стандартов, 1978. – 11 с.;

279. Morokov, E. Observation of Discrepancy between the Degradation of Polymer Scaffolds in Vitro and in Vivo According to High-Resolution Ultrasound Technique / E. Morokov, N. Yabbarov, N. Sedush, A. Bogachenkov, A. Malykhin, V. Demina, P. Azarkevich, E. Nikolskaya, M. Chirkina, M. Sokol // European Polymer Journal. – 2023. – Vol. 195. – P. 112248;

280. Winfield, J. Biodegradation and proton exchange using natural rubber in microbial fuel cells / J. Winfield, I. Ieropoulos, J. Rossiter, J. Greenman, D. Patton // Biodegradation. – 2013. – Vol. 24, № 6. – P. 733–739;
281. Cai, Z. The modification of properties of thermoplastic starch materials : combining potato starch with natural rubber and epoxidized natural rubber / Z. Cai, D. Cadek, P. Smejkalova, A. Kaderabkova // Materials today communications. – 2021. – Vol. 26. –P. 101912;
282. Fujimaki, T. Processability and properties of aliphatic polyesters, «BIONOLLE», synthesized by polycondensation reaction / T. Fujimaki // Polymer degradation and stability. – 1998. – Vol. 59, № 1–3. – P. 209–214;
283. ГОСТ 9.060-75. Единая система защиты от коррозии и старения. Ткани. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разрушению. – М. : Изд-во стандартов, 1975. – 11 с.;
284. ASTM D570-98. Standard test method for water absorption of plastics. – West Conshohocken, 1999. – 4 p.;
285. 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;
286. 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;
287. 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;
288. 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;

289. Веттегрень, В.И. Роль фундаментальных колебаний молекул в инициировании «главных» релаксационных переходов в полимерах / В.И. Веттегрень, С.В. Бронников, И.А. Иброгимов // Высокомолекулярные соединения. – 1994. – Vol. 36, № 8. – Р. 1294–1297;
290. Веттегрень, В.И. Влияние статистики фундаментальных колебаний на кинетику разрушения ориентированных полимеров / В.И. Веттегрень, С.В. Бронников, И.А. Иброгимов // Высокомолекулярные соединения. – 1994. – Vol. 36, № 8. – Р. 1331–1339;
291. 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. – 152 с.;
292. Тюбаева, П.М. Нетканые волокнистые материалы с антисептическими свойствами на основе полигидроксибутиратов и металлокомплексов тетрафенилпорфирина : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.06 / Тюбаева Полина Михайловна. – Москва, 2019. – 152 с.
293. Варьян, И.А. Характеристика и оценка структуры биоразлагаемых композитов на основе полиэтилена низкой плотности и натурального каучука / И.А. Варьян, П.М. Тюбаева, А.А. Попов // В сборнике: Полимеры 2025. Сборник трудов XXVI Ежегодной научной конференции отдела полимеров и композиционных материалов. – 2025. – С. 78-79;
294. Варьян, И.А. Роль дисперсного наполнителя в структурном поведении композиций на основе полиэтилена низкой плотности и натурального каучука / И.А. Варьян, П.М. Тюбаева, А.А. Попов // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения. Материалы XXI международной научно-практической конференции. – 2025. – С. 58.
295. Варьян, И.А. Влияние природы биоразлагаемых компонентов на биодеградацию 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;
296. 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.

297. Варьян, И.А. Структура и свойства композиций на основе полиэтилена низкой плотности с добавками натурального каучука / И.А. Варьян, Е.Е. Масталыгина, Н.Н. Колесникова, Е.С. Мороков, А.А. Попов // Сборник трудов VII Всероссийской научной конференции (с международным участием) и IV Всероссийской школы молодых ученых «Физикохимия полимеров и процессов их переработки». – 2019. – С. 42;

298. 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;

299. 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;

300. 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;

301. 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;

302. 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;

303. Варьян, И.А. Влияние вулканизации и технологии получения двойных композиций на основе полиэтилена низкой плотности с добавками натурального каучука на физико-механические свойства получаемых материалов / И.А. Варьян, Н.Н. Колесникова, С.М. Аншин, А.А. Попов // В книге: Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии. Тезисы международной

конференции. – 2021. – С. 409-410;

304. Varyan, I.A. Investigation of changes in the physicochemical properties of multintonnage packaging polymer compositions on the example of low density polyethylene in the process of biodegradation / I.A. Varyan, S.V. Zinovyev, N.N. Kolesnikova, A.A. Popov // В книге: ASAM-8. The 8th Asian Symposium on Advanced Materials. Book of Abstracts. – 2023. – С. 476-477;

305. Варьян, И.А. Исследование изменения физико-химических свойств многотоннажных упаковочных полимерных композиций на примере полиэтилена низкой плотности в процессе биодеградации / И.А. Варьян, Н.Н. Колесникова, А.А. Попов // В сборнике: Химия и химическая технология в XXI веке. Материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова. – 2023. – С. 332-333;

306. 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;

307. Варьян, И.А. Композиционные экологичные материалы на основе полиэтилена низкой плотности и натурального каучука / И.А. Варьян, П.М. Тюбаева // XXVIII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием): тезисы докладов. – 2025. – С. 601;

308. 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;

309. 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;

310. EN 13432:2000. Packaging – Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation – Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging. – Geneva, 2014. – 18 p.;

311. ГОСТ Р 54530-2011. Упаковка. Требования, критерии и схема утилизации упаковки посредством компостирования и биологического разложения. – М. : Изд-во стандартов, 2014. – 18 с.;
312. 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;
313. Варьян, И.А. Исследование влияния состава смесей полиэтилена и натурального каучука на био и термо деструкцию / П.М. Тюбаева, И.А. Варьян, Т.В. Монахова, А.А. Попов // В книге: Полимеры - 2024. Сборник тезисов Девятой Всероссийской Каргинской конференция. – 2024. – С. 440;
314. 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;
315. Варьян, И.А. Влияние добавок натурального каучука на деградацию полиэтилена низкой плотности в окружающей среде / И.А. Варьян, Н.Н. Колесникова, Е.Е. Масталыгина, А.А. Попов // В книге: Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ "Полимеры-2020". Сборник тезисов Восьмой Всероссийской Каргинской конференции. – 2020. – С. 505;
316. Варьян, И.А. Получение и исследование нового биоразлагаемого полимерного материала на основе полиэтилена низкой плотности с добавлением натурального каучука / И.А. Варьян, П.М. Тюбаева, А.А. Попов // Труды XXIV Ежегодной молодежной конференции с международным участием ИБХФ РАН-ВУЗы. – 2024. – С. 295;
317. 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;
318. Варьян, И.А. Биодеградация 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;

319. Варьян, И.А. Исследование биодеструкции композиций полиэтилена низкой плотности с натуральным каучуком в почве методом ИК-спектроскопии / И.А. Варьян, Н.Н. Колесникова, А.А. Попов // VIII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Москва. Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН. – 2019. – С. 370;

320. 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;

321. 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;

322. 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;

323. Варьян, И.А. Композиции полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) с натуральным каучуком (НК) и их свойства / И.А. Варьян, Н.Н. Колесникова, Е.Е. Масталыгина, А.А. Попов // В книге: Новые материалы и перспективные технологии. сборник материалов пятого междисциплинарного научного форума с международным участием. – 2019. – С. 474-478;

324. 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;

325. 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;

326. 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;
327. Варьян, И.А. Получение и исследование биоразлагаемых полимерных композиционных материалов путем добавление натурального каучука / И.А. Варьян, П.М. Тюбаева, Н.Н. Колесникова, А.А. Попов // В сборнике тезисов докладов XXVI Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием). – 2023. – С. 170