

Факторы, определяющие биоразлагаемость композиций на основе полиолефинов и целлюлозосодержащих наполнителей

Е. Е. Масталыгина, Н. Н. Колесникова, А. А. Попов

Исследованы структура, эксплуатационные свойства и способность к биоразложению под действием плесневых грибов и микробиоты почвы композиций на основе полиолефинов — изотактического полипропилена или полиэтилена низкой плотности, с наполнением порошковой целлюлозой и целлюлозосодержащими наполнителями — стеблями масличного льна и половой озимой пшеницы. Наполнение полиолефинов целлюлозосодержащими компонентами способствует увеличению биоутилизируемости полимерных материалов. Показано, что определяющую роль в биоразлагаемости материалов играет не только размерные параметры и химический состав наполнителей, но и природа полимерной матрицы. Высокая дисперсность частиц наполнителей и наличие в них компонентов с меньшей молекулярной массой, а также растворимых в воде соединений способствуют повышению биodeградируемых свойств композиций. При сравнении биоразлагаемости полиэтиленовых и полипропиленовых композитов установлено влияние степени кристалличности, а также плотности и сегментальной подвижности макроцепей в аморфных областях на их устойчивость к воздействию плесневых грибов. Биодоступность композиционных материалов на основе полиэтилена выше, чем на основе полипропилена, что, прежде всего, связано с меньшей степенью кристалличности и плотностью аморфных областей, а также большей сегментальной подвижностью полиэтиленовых композитов.

Ключевые слова: биоразлагаемость, композиционные материалы, полипропилен, полиэтилен, целлюлоза, стебли масличного льна, полость пшеницы, структура, степень кристалличности, плотность, сегментальная подвижность, плесневые грибы.

Введение

Огромные масштабы промышленного производства и широкий спектр применения полиолефинов, в частности полиэтилена (ПЭ) и полипропилена (ПП), обуславливают важность разработки новых материалов на их основе. Мировое производство полиолефинов достигает 100 миллионов тонн в год, что составляет более 50 % объема всех используемых термопластов [1]. Основная область использования полиэтилена и полипропилена — изготовление изделий с коротким жизненным циклом — упаковочных материалов и продукции сельскохозяйственного назначения [2], которые попадают в твердые бытовые отходы раньше, чем теряют свои потребительские свойства. Кроме того, полиолефины обладают высокой устойчивостью к факторам

окружающей среды, поэтому после окончания срока эксплуатации создают серьезную экологическую проблему, связанную с накоплением пластмассовых отходов в окружающей среде [3].

Одним из перспективных направлений решения проблемы полимерных отходов является производство композиционных материалов на основе полиолефинов и различных добавок, способных к биodeградации в условиях окружающей среды [4, 5]. Введение в полиолефины добавок, инициирующих биоразложение, позволяет создавать материалы с новыми характеристиками, минуя дорогостоящую стадию синтеза [6]. Кроме того, получаемые биокомпозиты могут подвергаться рециклингу до 5 циклов без значительной потери механических свойств [4].

На данный момент есть работы зарубежных и российских авторов, посвященные созданию оксо-

разлагаемых композиций на основе ПП и ПЭ разных типов с добавками. Однако, оксоразлагаемые материалы не относятся к биоразлагаемым, так как процесс их разрушения происходит под действием кислорода воздуха и солнечного света [7]. Известны работы, посвященные исследованию фотодеградирующих композиций на основе смесей ПП/ПЭ с фотосенсибилизирующим агентом [7–9].

Кроме того, получен ряд биоразлагаемых композиций на основе ПП и ПЭ с добавлением синтезируемых методами биотехнологий биоразлагаемых полимеров — полигидроксиканоатов, а также полилактида. В ряде работ описаны биодеградируемые композиции, содержащие полиэтилен в сочетании с полимолочной кислотой [10, 11] и различными полигидроксиканоатами [12]. Однако стоимость этих материалов заметно превышает стоимость полиолефинов.

Перспективой для широкого применения обладают композиционные материалы на основе полиолефинов с природными наполнителями, такими как крахмал [13–15], древесная мука [16–18], натуральный каучук [19], хитозан [20], а также различные натуральные волокна [21, 22]. Компаундирование полиолефинов с природными наполнителями позволяет не только придать им способность к биоразложению и частично заменить невозобновляемое нефтехимическое сырье на возобновляемое, но и снизить стоимость продукции, используя в качестве наполнителей отходы разных производств.

Процесс биоразложения композиционных полимерных материалов в окружающей среде зависит от множества факторов и изучен лишь фрагментарно.

Цель настоящей работы — разработка и исследование композиций на основе полиолефинов — изотактического полипропилена или полиэтилена низкой плотности, и целлюлозосодержащих наполнителей, являющихся отходами сельскохозяйственного сектора — стеблей масличного льна и половы озимой пшеницы.

В качестве образцов сравнения использовали исходные полипропилен и полиэтилен, а также их композиции с порошковой целлюлозой, имеющей фиксированный химический состав.

Для достижения данной цели поставили следующие задачи:

- исследовать структуру и эксплуатационные свойства материалов;
- изучить биоразлагаемость материалов под действием плесневых грибов;
- выявить факторы, играющие основную роль в придании свойств биоразложения материалам.

Экспериментальная часть

Объекты исследования

Объекты исследования данной работы: полимеры — изотактический полипропилен (иПП, ТМ 01030 Каплен, ОАО “Газпромнефть-Московский НПЗ”, Москва) и полиэтилен низкой плотности (ПЭНП, ТМ 15803-020, ОАО “Нефтехимсэвилен”, Казань), а также композиционные материалы на их основе с наполнением целлюлозосодержащими продуктами. Используемые в работе полиолефины характеризовались следующими молекулярно-массовыми характеристиками: полипропилен — $M_w = 2,1 \cdot 10^5$, $M_n = 4,6 \cdot 10^4$, $M_w/M_n = 4,6$; полиэтилен — $M_w = 1,0 \cdot 10^5$, $M_n = 1,5 \cdot 10^4$, $M_w/M_n = 6,7$ (1,2,4-трихлорбензол, 140°C, Waters 150C GPC).

В качестве наполнителей для ПЭНП и иПП использовали порошковую целлюлозу (целлюлоза, ТМ “Полицелл ПЦС”, ЗАО “Полицелл”, Владимир), измельченные стебли масличного льна (лён, сорт ЛМ98, произрастание г. Кострома) и измельченную полову пшеницы (пшеница, сорт Краснодарская-99, произрастание г. Армавир). Химический состав наполнителей, используемых для получения композитов, приведен в табл. 1 [23–25].

Для выбора подходящих условий приготовления композитов были определены реологические характеристики расплавов полиолефинов и термическая устойчивость используемых наполнителей. Показатели текучести расплавов иПП и ПЭНП при 190 °C и нагрузке 2,16 кг составили $1,2 \pm 0,1$ г/10 мин и $1,7 \pm 0,1$ г/10 мин, соответственно (ГОСТ 11645-73, ИИРТ-5, Россия). Исследование термической устойчивости измельченных наполнителей с помощью

Таблица 1

Химический состав наполнителей

Наполнитель	Содержание веществ, масс. %						
	Целлюлоза	Гемилцеллюлоза	Лигнин	Крахмал	Протеины	Жиры	Зола
Порошковая целлюлоза (целлюлоза)	100	—	—	—	—	—	—
Стебли масличного льна (лён)	47 – 58	5 – 17	10 – 21	—	3 – 9	2 – 4	3 – 12
Полова пшеницы (пшеница)	40 – 46	24 – 32	6 – 8	1 – 2	4 – 5	1 – 2	6 – 8

термогравиметрического анализа (ТГА) проводили на дериватографе NETZSCH TG-209 F1 Iris при скорости нагрева 20 °С/мин в температурном интервале 25 – 800 °С. Было установлено, что целлюлоза термически стабильна до 270 °С, стебли льна — до 220 °С, половина пшеницы — до 240 °С.

Перед компаундированием наполнители высушивали в течение 3 ч при 80 °С, измельчали на электрической мельнице с ротационным ножом, просеивали с помощью ситового анализатора АЗ0. Для изготовления композиций была отобрана фракция наполнителей размером частиц менее 80 мкм.

Соотношение синтетический полимер/наполнитель в композициях составляло 70/30 масс. %. Приготовление композиций осуществляли на лабораторном смесителе типа Брабендер (Россия) в атмосфере технического аргона (ГОСТ 10157-79) при температуре 190 °С. После окончания цикла смешения полученные композиции извлекали из смесительной камеры и подвергали охлаждению при температуре 25 °С до их полного остывания. Далее образцы композиций измельчали с помощью ножевой мельницы РМ 120 (Россия).

Пленочные образцы получали прессованием измельченного материала на ручном гидравлическом прессе ПРГ-10 с электронным блоком для нагрева плит (Россия) при температуре 190 °С и давлении 7,8 МПа (80 кгс/см²) на целлофановой подложке с последующей закалкой в воде при температуре 22 ± 2 °С. Толщина пленок составляла 130 ± 10 мкм.

Методы исследования

Исследование дисперсности и формы частиц наполнителей проводили методом микрофотографирования наполнителей и композитов полимер/наполнитель с помощью оптического микроскопа Axio Imager Z2m, Carl Zeiss (Германия) при увеличениях ×50 и ×200 в проходящем и отраженном свете. По соотношению длины частиц к их толщине определяли характеристическое отношение (ХО) частиц.

Степень кристалличности и температуру плавления образцов определяли с помощью дифференциального сканирующего микрокалориметра ДСМ-10М (Россия) при скорости сканирования 8 град./мин и навеске образца массой 10 ± 0,1 мг. Температурную шкалу и энтальпию плавления калибровали по стандартному образцу индия (температура плавления $T_{пл} = 156,6$ °С, удельная теплота плавления $\Delta H = 28,44$ Дж/г). Температуру плавления $T_{пл}$ определяли по эндотермическому максимуму пика плавления на термограммах ДСК.

Теплоту плавления образцов ΔH_i рассчитывали из площади пика плавления, ограниченного базовой линией. Для расчета степени кристалличности ПП и ПЭ — $\chi_{ПП}$ и $\chi_{ПЭ}$, использовали соотношение [26]:

$$\chi = \frac{\Delta H_i}{\Delta H_0} \cdot 100,$$

где ΔH_i — удельная теплота плавления в расчете на содержание полимера i (иПП или ПЭНП) в смеси; $\Delta H_0(ПП) = 147$ Дж/г — удельная теплота плавления полностью кристаллического ПП [27]; $\Delta H_0(ПЭ) = 293$ Дж/г — удельная теплота плавления полностью кристаллического ПЭ [28]. Каждое значение параметров ΔH_i и $T_{пл}$ было получено усреднением 5-и измерений.

Структуру аморфных областей образцов исследовали с помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) (метод парамагнитного зонда) на спектрометре электронного парамагнитного резонанса марки ЭПР-В (Россия) [29]. Стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО-1) вводили в пленки из паров при 30 ± 2 °С. Вращательную подвижность зонда определяли по времени корреляции τ_c , используя формулу [30]:

$$\tau_c = 6,65 \cdot 10^{-10} \left(\sqrt{\frac{I_+}{I_-}} - 1 \right) \Delta H_+,$$

где I_+ и I_- — интенсивности первого и третьего пиков на ЭПР-спектре; ΔH_+ — полуширина компоненты ЭПР-спектра, расположенной в слабом поле.

Плотность композиций измеряли методом гидростатического взвешивания при температуре 25 ± 2 °С в соответствии с ГОСТ 15139-69. Значения плотности рассчитывали исходя из экспериментальных данных взвешивания по формуле:

$$\rho_{обр} = \frac{m_b}{m_{ж}} + \rho_{ж},$$

где $\rho_{обр}$ — плотность образца; $\rho_{ж} = 0,807$ г/см³ — плотность рабочей жидкости (этиловый спирт 95 масс.%); m_b и $m_{ж}$ — массы образца на воздухе и в рабочей жидкости. Исходя из значений плотности образцов и степени кристалличности полимеров, определённой методом ДСК, определяли плотность аморфных областей композитов, используя справочные значения плотности полностью кристаллических ПП и ПЭ — 0,936 г/см³ [31] и 0,999 г/см³ [32], соответственно.

Механические свойства при растяжении образцов определяли с помощью испытательной машины РМ-10 (Россия) с программным обеспечением

“Stretch Test”. Были определены значения предела прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве, модуля упругости при растяжении. Каждое значение было получено усреднением 11 измерений. Испытания проводили при скорости нагружения образцов 100 мм/мин в соответствии со стандартами ISO 527-1:1995 и ISO 527-3:1995. Образцы пленок для испытания были получены с помощью вырубного пресса, форма образцов соответствовала типу 1В (EN ISO 527-3:1995).

Кинетику поглощения образцами дистиллированной воды и вымываемость наполнителя из композита водой исследовали при температуре 30 ± 2 °C в течение 25 суток в соответствии с DIN EN ISO 62:2008-05. Степень вымываемости наполнителей из композитов определяли по соотношению масс сухих образцов, выдержанных и не выдержанных в воде. Исходя из степени вымываемости композитов была определена степень водопоглощения с учетом вымывания растворимой фракции наполнителей композитов.

Возможность применения целлюлозы, измельченных стеблей масличного льна и измельченной половы пшеницы в качестве добавок, ускоряющих биодеструкцию полиолефинов, определяли по степени развития культур плесневых грибов на водной и агаризованной средах с 30 масс.% наполнителей в соответствии с ГОСТ 9.049-91 и ISO EN 846:1997. В эксперименте были использованы тест-культуры плесневых грибов *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus*, *Penicillium chrysogenum*, *Aspergillus flaus*, *Penicillium chyclopium*, *Paecilomyces variotii* из коллекции кафедры микологии и альгологии МГУ им. М.В. Ломоносова. Инкубацию зараженных тест-культурами методом укола образцов проводили в условиях относительной влажности более 90 % и температуре 25 ± 2 °C в течение 28 суток. Прирост биомассы микромицетов определяли на водных средах с наполнителями спустя 14 суток после засева чистых культур. Для определения линейного роста колоний грибов измеряли радиус колоний (от места посева до конца зоны роста мицелия) на агаризованных средах с наполнителями.

Биоразлагаемость композиционных материалов оценивали по степени развития на поверхности пленочных образцов тест-культур плесневых грибов *Aspergillus niger*, *Penicillium chrysogenum*, *Trichoderma viride* и *Paecilomyces variotii* в соответствии с ГОСТ 9.049-91. Водные суспензии спор микромицетов наносили на пленочные образцы, которые затем помещали во влажную камеру. Инкубацию образцов проводили в условиях относительной влажности более 90 % и температуре 25 ± 2 °C в течение 28 суток.

Интенсивность биообрастания наполнителей и композиционных материалов определяли визуально и с помощью оптического микроскопа Axio Imager Z2m, Carl Zeiss (Германия) при увеличениях $\times 50$ и $\times 200$ в проходящем и отраженном свете. Степень развития плесневых грибов оценивали по балльной шкале согласно ГОСТ 9.049-91 и ISO EN 846:1997 (табл. 2).

Таблица 2

Оценка интенсивности биообрастания материала культурами плесневых грибов

Степень развития плесневых грибов (баллы)	Оценка материала
0	Роста не наблюдается
1	Рост грибов не заметен невооружённым глазом, однако следы роста отчетливо видны под микроскопом
2	Рост грибов локализуется в нескольких местах, охватывая в целом не более 25% поверхности образца
3	Рост спор распределен более или менее равномерно на многих участках, охватывая в целом не более 50% поверхности
4	Рост отчетливо виден невооруженным глазом и занимает более 50% поверхности.
5	Очень сильный рост грибов, мицелий покрывает всю поверхность материала

Результаты и их обсуждение

Степень дисперсности и размерные параметры частиц наполнителя оказывают значительное влияние на структуру и свойства композиционных материалов, в том числе на их способность к биоразложению. На рис. 1 приведены микрофотографии образцов композитов ПЭНП/наполнитель=70/30 в проходящем свете. На микрофотографиях образцов видно достаточно равномерное распределение наполнителя в полимерной матрице, что говорит о хорошем качестве смешения компонентов. Причем, обнаружено, что распределение частиц наполнителя в полимерной матрице не зависит от вида полимерной матрицы.

По соотношению значений большего к меньшему размеру (длина/диаметр) частиц наполнителей, полученных с помощью оптической микроскопии, рассчитано среднее характеристическое отношение для добавок целлюлозы, а также измельченных стеблей масличного льна и половы пшеницы.

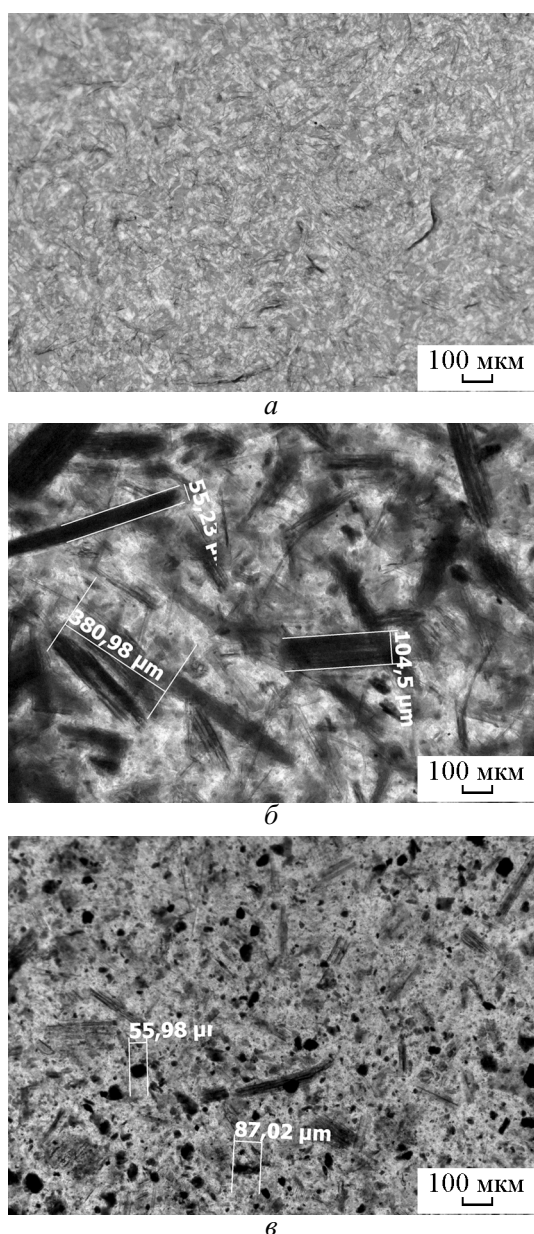


Рис. 1. Микрофотографии пленочных образцов ПЭНП/наполнитель = 70/30 с наполнением: а — порошковой целлюлозой, б — измельченными стеблями льна, в — измельченной половы пшеницы.

Согласно полученным данным дисперсность и форма частиц не одинаковы для разных наполнителей. Для целлюлозного наполнителя характерны продолговатые мягкие волокна с диаметром 25 ± 5 мкм. Длина волокон варьируется от 150 до 400 мкм. Среднее характеристическое отношение для частиц целлюлозы составляет 10. Частицы измельченных стеблей льна имеют вид жестких продолговатых цилиндрических образований с диаметром частиц 20 ± 10 мкм и длиной 100–300 мкм. Среднее характеристическое отношение для частиц льна составляет 8. Для частиц измельченной половы пшеницы характерна округлая форма с диаметром частиц 60 ± 20 мкм. Среднее характеристическое отношение для частиц половы пшеницы составляет 1,5. Причем наполнитель половы пшеницы имеет большую дисперсность по сравнению с другими наполнителями.

С помощью метода ДСК были исследованы процессы плавления чистых иПП и ПЭНП, а также в составе разных композитов. Из полученных экспериментальных данных были определены температуры плавления ($T_{пл}$) иПП и ПЭНП и их степени кристалличности (χ) (табл. 3). Показано, что при введении наполнителя в иПП происходит смещение пика плавления полимера в область более высоких температур на 4 ± 1 °C, при этом степень кристалличности иПП увеличивается на 8–15 % в зависимости от вида наполнителя. Наполнение ПЭНП различными целлюлозосодержащими добавками оказывает меньшее влияние на его кристаллическую фазу: температура максимума плавления практически не изменяется по сравнению с чистым ПЭНП, а степень кристалличности ПЭНП в композитах возрастает на 4–6 %.

Полученные данные свидетельствуют как об образовании у полимеров более совершенных кристаллитов, так и мелких дефектных кристаллитов. При введении наполнителя на развитой поверхности наполнителей имеются многочисленные центры кристаллизации, которые, по-видимому, являются источником формирования большого количества кристаллитов иПП и ПЭНП. Степень кристалличности

Таблица 3

Температура плавления ($T_{пл}$), степень кристалличности (χ) иПП и ПЭНП, а также время корреляции вращения радикала-зонда (τ_c) и плотность аморфных областей ($\rho_{амор}$) исследуемых материалов

Наполнитель	Полипропилен/наполнитель=70/30				Полиэтилен/наполнитель=70/30			
	T_{max} (иПП), °C ($\Delta \pm 1$)	χ (иПП), % ($\Delta \pm 3$)	$\tau_c \cdot 10^{-10}$, с ($\Delta \pm 1 \cdot 10^{-10}$)	$\rho_{амор}$, г/см ³ ($\Delta \pm 0,01$)	T_{max} (ПЭНП), °C ($\Delta \pm 1$)	χ (ПЭНП), % ($\Delta \pm 3$)	$\tau_c \cdot 10^{-10}$, с ($\Delta \pm 1 \cdot 10^{-10}$)	$\rho_{амор}$, г/см ³ ($\Delta \pm 0,01$)
Без наполнителя	163	49	25	0,83	107	21	4	0,90
Целлюлоза	167	57	14	1,09	107	27	4	1,04
Стебли льна	168	58	15	1,08	108	25	4	1,02
Полова пшеницы	166	64	15	1,17	106	27	4	1,03

полимеров увеличивается и за счет образования некоторого количества мелких дефектных кристаллитов, о чем свидетельствует увеличение “низкотемпературного плеча” на термограммах плавления композиций.

Обнаружено влияние наполнителей на плотность и сегментальную подвижность макромолекул в аморфных областях полимеров. Плотность аморфных областей материалов увеличивается при введении в полимерную матрицу наполнителя (табл. 3). Плотность аморфных областей композитов на основе ПП возрастает больше (на 30–40 % по сравнению с чистым иПП), чем для композитов с ПЭНП (на 13–16 % по сравнению с чистым ПЭНП). Рост плотности аморфной области композитов связан с тем, что истинная плотность наполнителей превышает 1 г/см³. Меньшие значения плотности аморфной фазы композиционных образцов с ПЭНП-матрицей могут способствовать их большей доступности для микроорганизмов по сравнению с композитами на основе иПП.

Сегментальная подвижность в аморфных областях иПП, определяемая по значению времени корреляции τ_c вращательного движения нитроксильного радикала, увеличивается почти в 2 раза при наполнении иПП (табл. 3). В то время как, введение наполнителей в ПЭНП не влияет на подвижность сегментов его макроцепей (время корреляции для чистого ПЭНП и ПЭНП в композициях составляет $4 \cdot 10^{-10}$ с).

С целью изучения поведения материалов при эксплуатации определяли их механические характеристики при растяжении материалов: предел прочности (σ_p) и относительное удлинение (ϵ) при разрыве, а также модуль упругости ($E_{упр}$), предел текучести ($\sigma_{тек}$) и относительное удлинение при пределе текучести ($\epsilon_{тек}$) (табл. 4).

Значение предела прочности при разрыве для иПП снижается при введении наполнителя в 1,5–1,8 раз в зависимости от вида наполнителя. Для композиций на основе ПЭНП прочность при разрыве практически не меняется при введении целлюлозы и льна, что, по всей видимости, связано с возможностью армирования полимера продолговатыми частицами

наполнителя при приложении растягивающих напряжений, и снижается на 1/3 для композиции ПЭНП с частицами половы пшеницы, имеющих сферическую форму.

На жесткость материалов, о которой свидетельствует модуль упругости при растяжении, определенное влияние оказывает общая степень кристалличности полимеров. Добавление наполнителей к полимерам увеличивает жесткость материалов независимо от вида полимерной матрицы, что, может быть частично связано как с увеличением количества кристаллических образований в материале, так и с армирующим действием частиц наполнителей (табл. 4). Введение измельченной половы пшеницы в полимер способствует увеличению модуля упругости в меньшей степени, чем стеблей льна и целлюлозы, что связано с округлой формой частиц этого наполнителя.

Значения относительного удлинения при пределе текучести для чистых полимеров и композиций составляют 5 %, что говорит об отсутствии влияния наполнителей на процесс упругой деформации материалов. В то же время, значения относительного удлинения при разрыве образцов композиций значительно уменьшаются по сравнению с чистыми иПП и ПЭНП. Полученные результаты свидетельствуют о том, что значение относительного удлинения при разрыве образцов композиций зависит в первую очередь от способности материала перестраивать свою структуру в процессе вытяжки. Хорошо известно, что при вытяжке изучаемых полиолефинов в процессе пластического течения формируется фибриллярная структура, придающая образцам большую прочность в направлении ориентации. В противоположность этому, композиции с твердыми наполнителями разрушаются хрупко, у них отсутствует пластическое течение. В этом заключается причина значительно больших значений величины относительного удлинения при разрыве для чистых полимеров по сравнению с композициями полимер/наполнитель.

Основная цель создания композиционных материалов, изучаемых в работе, — придание иПП и

Таблица 4

Механические свойства при растяжении образцов исследуемых материалов

Композиция	Полипропилен/наполнитель=70/30					Полиэтилен/наполнитель=70/30				
	σ_p , МПа ($\Delta \pm 1$)	ϵ , % ($\Delta \pm 5$)	$E_{упр}$, МПа ($\Delta \pm 50$)	$\sigma_{тек}$, МПа ($\Delta \pm 1$)	$\epsilon_{тек}$, % ($\Delta \pm 1$)	σ_p , МПа ($\Delta \pm 1$)	ϵ , % ($\Delta \pm 5$)	$E_{упр}$, МПа ($\Delta \pm 50$)	$\sigma_{тек}$, МПа ($\Delta \pm 1$)	$\epsilon_{тек}$, % ($\Delta \pm 1$)
Без наполнителя	30	770	590	21	5	12	370	93	5	5
Целлюлоза	20	10	715	13	5	12	35	200	7	5
Лен	17	5	710	14	5	10	15	200	5	5
Пшеница	19	10	665	12	5	8	15	180	5	5

Таблица 5

Показатели водопоглощения исследуемых материалов с учетом и без учета вымывания

Наполнитель	Полипропилен/наполнитель=70/30		Полиэтилен/наполнитель=70/30	
	Степень водопоглощения, масс. % ($\Delta \pm 1\%$)			
	без учета вымывания	с учетом вымывания	без учета вымывания	с учетом вымывания
Без наполнителя	0,9	0,9	1,3	1,3
Целлюлоза	4,7	4,7	8,6	8,7
Стебли льна	3,2	7,4	8,7	14,5
Полова пшеницы	2,7	6,6	6,8	10,2

ПЭНП способности к ускоренному биоразложению. Под действием ферментов микроорганизмов и почвенной влаги на композиционные материалы может происходить гидролиз их компонентов [33]. Высокие показатели водопоглощения материалов способны повысить биодоступность для микроорганизмов растворимых и подверженных гидролизу веществ, содержащихся в композите. Согласно полученной в работе кинетике водопоглощения композитов насыщение образцов водой происходит на 7–8 сутки выдержки в воде. Равновесные значения водопоглощения для композитов разных составов с учетом и без учета вымывания наполнителя приведены в табл. 5.

Чистые иПП и ПЭНП характеризуются малой способностью к водопоглощению (~1 масс. % образца). При введении наполнителя в полимер происходит увеличение показателя водопоглощения в 2,5–4,5 раза в случае ПП-матрицы и в 7–9 раз в случае ПЭНП-матрицы по сравнению с чистыми полиолефинами. Так, композиционные материалы с ПЭНП матрицей характеризуются степенью водопоглощения $11,5 \pm 3$ масс. %, а материалы на основе иПП — $4 \pm 0,7$ масс. %. Образцы ПЭНП с наполнением измельченными стеблями льна показывают наибольшую способность к водопоглощению (14,5 масс. % с учётом вымывания). Следует отметить некоторую степень вымывания растворимой фракции наполнителя для образцов композитов со льном (16 ± 1 % от массы наполнителя) и пшеницей ($10 \pm 0,5$ % от массы наполнителя) при выдержке в воде.

Экспериментальные данные отечественных и зарубежных микробиологических исследований [4, 34, 35] показывают, что различные источники питания во многом определяют фазы развития и синтез биологически активных метаболитов грибов из разных таксономических групп. Проведена сравнительная оценка эффективности наполнителей в придании биodeградируемых свойств композициям на основе иПП и ПЭНП. С этой целью исследована интенсивность обрастания плесневыми грибами

агаризованных и водных сред с различными наполнителями на 28 сутки после засева культур (табл. 6).

На 28 сутки после засева культур поверхность агаризованных сред с порошковой целлюлозой характеризовалась слабым развитием мицелия всех культур плесневых грибов, имелись лишь отдельные участки развития спороншения. Среды со льном и пшеницей имели обильное разрастание мицелия с развитием спороншения, диаметр колоний для некоторых тест-культур достигал 40 мм.

Прирост биомассы на водной среде с содержанием добавки 30 масс. % в зависимости от применяемой тест-культуры микромицетов составлял 0,1–1,1% для добавки целлюлоза, 1–3,1 % для измельченных стеблей льна и 0,7–2,7 % для измельченной половы пшеницы. Наибольший прирост биомассы зафиксирован на добавке льна для культур *Aspergillus niger* и *Penicillium chrysogenum* — 2,9 % и 3,1 %, соответственно.

Оценка возможности потребления различных целлюлозосодержащих наполнителей тест-культурами показала, что микромицеты способны использовать исследуемые источники углеродного питания. Однако динамика роста микромицетов на чистом агаре с добавками при одинаковых условиях инкубации и одной и той же навеске добавки была не одинакова. Добавки измельченных стеблей льна и половы пшеницы характеризовались более высокой способностью к биобрастанию по сравнению с целлюлозой за счет содержания большего количества питательных веществ в первых двух добавках, что благоприятствовало развитию грибов. Таким образом, было показано, что основным фактором, влияющим на интенсивность развития микромицетов, является химический состав добавки.

Была проведена оценка возможности развития культур *Aspergillus niger*, *Penicillium chrysogenum*, *Paecilomyces variotii* и *Trichoderma viride* на пленочных образцах композитов иПП/наполнитель и ПЭНП/наполнитель. Интенсивность развития культур на пленках определяли с помощью микроскопа

Таблица 6

Интенсивность развития плесневых грибов на агаризованных и водных средах с 30 масс.% добавки порошковой целлюлозы, измельченных стеблей льна, измельченной половы пшеницы						
Наименование показателя	Наименование штамма плесневых грибов					
	Aspergillus niger	Aspergillus terreus	Penicillium chrysogenum	Aspergillus flaus	Penicillium chyclopium	Paecilomyces variotii
Порошковая целлюлоза						
Степень развития мицелия (в баллах)	1	2	1	2	2	1
Диаметр посевой колонии, мм	7	11	6	10	2	5
Спороношение	Отсутствует	Очень слабое	Слабое	Слабое	Среднее	Слабое
Прирост биомассы на водной среде, % от массы добавки	0,1	0,9	0,5	0,8	1,1	0,8
Измельченные стебли льна						
Степень развития мицелия (в баллах)	2	3	4	2	3	4
Диаметр посевой колонии, мм	7	23	40	5	10	15
Спороношение	Слабое	Среднее	Среднее	Среднее	Среднее	Сильное
Прирост биомассы на водной среде, % от массы добавки	2,9	2,1	1	2,5	3,1	1,8
Измельченная полова пшеницы						
Степень развития мицелия (в баллах)	3	4	3	3	2	2
Диаметр посевой колонии, мм	15	26	13	5	3	5
Спороношение	Среднее	Среднее	Среднее	Сильное	Среднее	Среднее
Прирост биомассы на водной среде, % от массы добавки	2,7	2,1	0,7	1,6	2,2	2,5

Таблица 7

Интенсивность развития плесневых грибов на исследуемых композиционных материалах				
Состав композита	Степень развития грибов (в баллах)			
	Aspergillus niger	Penicillium chrysogenum	Paecilomyces variotii	Trichoderma viride
иПП	0	0	0	0
ПЭНП	0	0,5	0	0
иПП/цел	1	1	0	0,5
ПЭНП/цел	3	3	2,5	0,5
иПП/лен	3	2,5	3	3,5
ПЭНП/лен	4	3	4	4
иПП/пшен	4	3	2,5	4,5
ПЭНП/пшен	4,5	5	4	3,5

спустя 28 суток после инкубации во влажной камере и оценивалась в баллах согласно ГОСТ 9.049-91 и ISO EN 846:1997 (табл. 7).

Результаты оценки подверженности материалов биообрастанию плесневыми грибами разных штаммов показали, что пленочные образцы иПП и ПЭНП без наполнителей не являются питательными средами для плесневых грибов (интенсивность обрастания 0 – 1 балл). Наполнение иПП и ПЭНП целлюлозосодержащими компонентами способствует увеличению биоутилизируемости полимерных материалов. На образцах всех композитов с наполнителями наблюдается рост мицелия плесневых грибов с развитием спороношения.

Отмечается разница в интенсивности развития микромицетов на поверхности материалов в зависимости от вида наполнителя, что согласуется с результатами оценки биообрастания исходных наполнителей. Так композиционные материалы иПП/целлюлоза и ПЭНП/целлюлоза содержат питательные вещества, которые обеспечивают незначительное развитие плесневых грибов с обрастанием менее 20 – 30 % поверхности материала (0,5 – 3 балла в зависимости от культуры). В то время как наличие добавок льна и пшеницы способствует интенсивному развитию мицелия плесневых грибов (2,5 – 5 баллов в зависимости от культуры). Наиболее обильный рост всех культур с развитым споро-

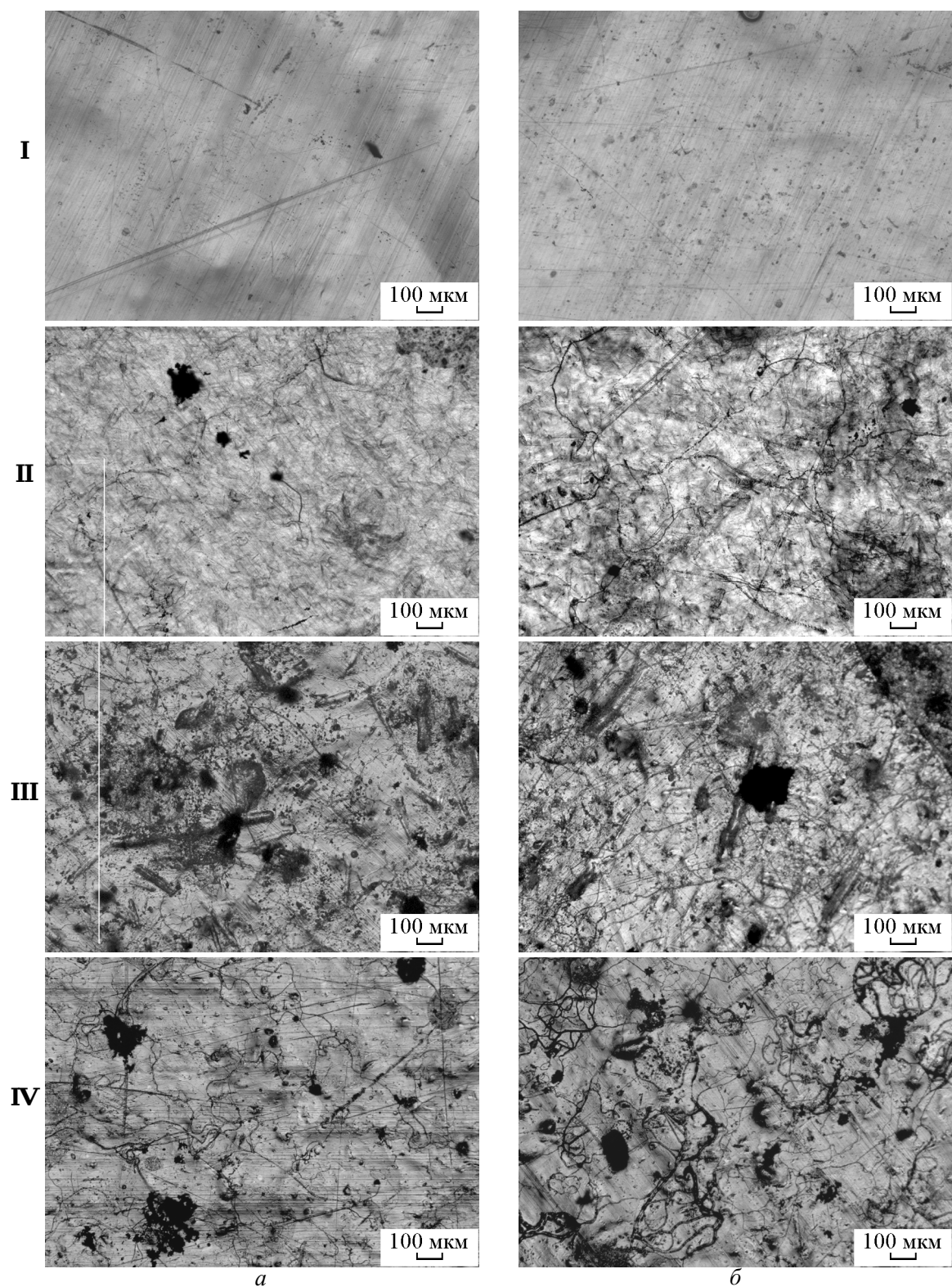


Рис. 2. Микрофотографии образцов, зараженных культурой *Aspergillus niger*, после инкубации во влажной камере в течение 28 суток: *a* — полипропилен, *б* — полиэтилен; I — без наполнителя, II — с порошковой целлюлозой, III — с измельченными стеблями масличного льна, IV — с измельченной половой пшеницы.

ношением наблюдается на образцах ПЭНП/лен и ПЭНП/пшеница.

Согласно полученным данным биодоступность для плесневых грибов материалов с полимерной матрицей на основе ПЭНП выше, чем для материалов на основе иПП. Причем, данная закономерность справедлива для композитов с разными видами наполнителей. В качестве примера приведены микрофотографии образцов, зараженных культурой *Aspergillus niger*, после инкубации во влажной камере в течение 28 суток (рис. 2). На образцах композитов с ПЭНП-матрицей тест-культура *Aspergillus niger* характеризуется более интенсивным развитием субстратного и воздушного мицелия, а также обильным спороношением.

Культуры плесневых грибов на образцах композитов на основе иПП и ПЭНП с наполнителями имеют следы спороношения, что говорит о наличии достаточного количества питательных веществ в образцах для начала процесса размножения. Однако, на образцах композитов с ПЭНП-матрицей в отличие от композитов на основе иПП наряду с субстратным мицелием имеется развитый воздушный мицелий с обильным спороношением. Наличие воздушного мицелия способствует более эффективному распространению спор по образцу, что в последующем будет проявляться в более интенсивном биообрастании пленок. Кроме того, как правило, воздушный мицелий характеризуется большим наличием ферментов, воздействие которых на образцы может приводить к деградации материалов.

Выводы

Определяющую роль в биоразлагаемости материалов играет химический состав наполнителей. Судя по интенсивности развития разных культур микроорганизмов на трёх исследуемых добавках наименьшая эффективность в придании биodeградируемых свойств полиолефинам наблюдается для целлюлозы. Два других наполнителя, имеющие близкий химический состав, показывают сходные результаты по биообрастанию. Культуры плесневых грибов *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium chrysogenum*, *Paecilomyces variotii* развиваются интенсивнее на добавке лен, а *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus*, *Aspergillus flaus* — на добавке пшеница. Композиты на основе полиолефинов со стеблями льна и половой пшеницы также показывают большую способность к биообрастанию по сравнению с композитами с наполнением целлюлозой. Причем степень развития микроорганизмов на композитах полимер/пшеница несколько выше, чем на композитах полимер/лен, что,

по всей видимости, связано с большей дисперсностью и значительной долей растворимой фракции наполнителя пшеница.

В композициях наряду с химическим составом наполнителей немалую роль в биообрастании играет природа и структура полимерной матрицы материала. Образцы с ПЭНП-матрицей характеризуются большей способностью к биоразложению под действием культур плесневых грибов по сравнению с материалами иПП/наполнитель. На этот факт в значительной степени влияют структурные и динамические параметры композиционных материалов сравниваемых полимеров (иПП и ПЭНП). Во-первых, композиты на основе ПЭНП обладают меньшей величиной плотности аморфных областей, а также большей величиной водопоглощения, что увеличивает биодоступность этих материалов. Во-вторых, степень кристалличности ПЭНП в композициях в 2–2,5 раза меньше по сравнению с аналогичным параметром для иПП, а сегментальная подвижность в аморфных областях ПЭНП значительно выше, чем у иПП, что также повышает способность к биодеструкции композитов на основе ПЭНП.

Литература

1. Makio H., Fujita T. Polyolefins — challenges for the future. 14th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress, Singapore, 21 – 24 February 2012, pp. 760 – 765.
2. Soroudi A., Jakubowicz I. Recycling of bioplastics, their blends and biocomposites. Eur. Polym. J., 2013, v. 49, no. 10, p. 2839 – 2858.
3. Al-Salem S.M., Lettieri P., Baeyens J. Recycling and recovery routes of plastics solid waste (PSW): a review. Waste Manage, 2009, no. 29, p. 2625–2643.
4. Faruk O., Sain M. Biofiber Reinforcements in Composite Materials. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd., 2015, 772 p.
5. Ambika Arkatkar, J. Arutchevi, M. Sudhakar, Sumit Bhaduri, Parasu Veera Uppara, Mukesh Doble. Approaches to enhance the biodegradation of polyolefins. The Open Environmental Engineering Journal, 2009, no. 2, p. 68 – 80.
6. Boudenne A., Ibois L., Candau Y., Thomas S. Handbook of multiphase polymer systems. Chichester: John Wiley and Sons Ltd., 2011, 988 p.
7. Wang Y.-Z., Yang K.-K., Wang X.-L., Zhou Q., Zheng C.-Y., Chen Z.-F. Agricultural application and environmental degradation of photo-biodegradable polyethylene mulching films. J. Polym. Environ., 2004, no. 12, p. 7 – 10.
8. Orden M.U., Montes J.M., Urreaga J. Martinez, Bento A., Ribeiro M.R., Perez E., Cerrada M.L. Thermo and photo-oxidation of functionalized metallocene high density polyethylene: Effect of hydrophilic groups. Polym. Degrad. Stabil., 2015, v. 111, pp. 78 – 88.
9. Yusak N.M., Mohamed R., Ramli M.A. Mechanical analyses of polyethylene/polypropylene blend with

- photodegradant. J. Appl. Sci. Agric., 2014, v. 9, no. 11, p. 300 – 305.
10. Bee S-T., Ratnam C.T., Sin L.T., Tee T-T., Wong W-K., Lee J-X., Rahmat A.R. Effects of electron beam irradiation on the structural properties of polylactic acid/polyethylene blends. Nucl. Instrum. Meth. B, 2014, v. 334, no. 1, p. 18 – 27.
11. Ebadi-Dehaghani H., Khonakdar H.A., Barikani M., Jafari S.H. Experimental and theoretical analyses of mechanical properties of PP/PLA/clay nanocomposites. Composites: Part B, 2015, no. 69, pp. 133 – 144.
12. Masood F., Yasin T., Hameed A. Comparative oxo-biodegradation study of poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate/polypropylene blend in controlled environments. Int. Biodeter. Biodegr., 2014, v. 87, p. 1 – 8.
13. Prachayawarakorn J., Pomdage W. Effect of carrageenan on properties of biodegradable thermoplastic cassava starch/low-density polyethylene composites reinforced by cotton fibers. Mater. Design, 2014, v. 61, p. 264 – 269.
14. Ibrahim H., Farag M., Megahed H., Mehanny S. Characteristics of starch-based biodegradable composites reinforced with date palm and flax fibers. Carbohydr. Polym., 2014, v. 101, pp. 11 – 19.
15. Сычугова О.В., Колесникова Н.Н., Лихачев А.Н., Попов А.А. Роль крахмальной компоненты в процессах деструкции смесей СЭВА-ТПК при воздействии плесневых грибов. Пластические массы, 2004, № 9, с. 29 – 32.
16. Cavdar A.D., Mengeloglu F., Karakus K. Effect of boric acid and borax on mechanical, fire and thermal properties of wood flour filled high density polyethylene composites. Measurement, 2015, v. 60 p. 6 – 12.
17. Сафин Р.Г., Галиев И.М., Ахмадиев Б.М. Моделирование свойств высоконаполненных древесно-полимерных композиционных материалов, получаемых методом экструзии. Вестник Казанского Технологического Университета, 2014, № 17 (4), с. 152 – 154.
18. Pantyukhov P.V., Popov A. A., Monakhova T.V., Nikolaeva S.G. Destruction of composite materials made of LDPE and lignocellulosic fillers. J. Balk. Tribol. Assoc., 2013, v. 19, no. 3, p. 467 – 475.
19. Колесникова Н.Н., Луканина Ю.К., Попов А.А. Исследование биоразрушения композиций на основе полиэтилена и сэвилена с натуральным каучуком. Деформация и разрушение материалов, 2012, № 7, с. 33 – 36.
20. Matet M., Heuzey M.-C., Ajji A., Sarazin P. Plasticized chitosan/polyolefin films produced by extrusion. Carbohydr. Polym., 2015, no. 117, p. 177 – 184.
21. Jonn A. Foulk, Wayne Y. Chao, Danny E. Akin, Roy B. Dodd, Patricia A. Layton. Analysis of flax and cotton fiber fabric blends and recycled polyethylene composites. J. Polym. Environ., 2006, v. 14, no. 1, p. 15 – 24.
22. Toupe J.L., Trokourey A., Rodrigue D. Simultaneous optimization of the mechanical properties of postconsumer natural fiber/plastic composites: phase compatibilization and quality/cost ratio. Polymer Composites, 2014, v. 35 (4), p. 730 – 746.
23. La Banque de donnees de l'Alimentation Animale. French feed database. Association Francaise de Zootechnie, 2011, 643 p.
24. Mann M.E., Cohen R.D.H., Kernan J.A., Nicholson H.H., Christensen D.A., Smart M.E. The feeding value of ammoniated flax straw, wheat straw and wheat chaff for beef cattle. Anim. Feed. Sci. Technol., 1988, no. 21 (1), pp. 57 – 66.
25. Rebolé A., Alvira P., Gonzalez G. Variation of chemical composition data of agricultural and forest fibrous by-products as determined by the two detergent systems of analysis. J. Sci. Food. Agr., 1989, v. 48, iss. 2, p. 141 – 153.
26. Bernstein V.A., Egorov V.M., Differential scanning calorimetry of polymers: physics, chemistry, analysis, technology, New York, Ellis Horwood, 1994, 256 p.
27. Godovsky Yu.K. Thermophysical Properties of Polymers. New York-Berlin-Heidelberg, Springer-Verlag, 1992, 310 p.
28. Wunderlich B. Thermal analysis. New York: Academic Press; 1990, 471 p.
29. Drescher M., Jeschke G. EPR Spectroscopy. Applications in Chemistry and Biology, New York: Springer, 2012, 322 p.
30. Zhou X., Feng J.C., Yi J.J., Wang L. Synergistic improvement of toughness of isotactic polypropylene: the introduction of high density polyethylene and annealing treatment. Mater. Design, 2013, no. 49, p. 502 – 510.
31. Han J.H., Kissel W.J., Meyer Je.A. Chapter 2 "Polypropylene" in Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, edited by G. K. Harutun. New York: Marcel Dekker, 2003, 576 p.
32. Perepechko I.I. An introduction to polymer physics; translated from the Russian by Artavaz Beknazarov. Moscow: Mir Publishers, 1981, 266 p.
33. Krishna Mohan S., Srivastava T. Microbial deterioration and degradation of polymeric materials. J. Biochem. Tech., 2010, v. 2(4), p. 210 – 215.
34. Semenov S.A., Gumargalieva K.Z., Zaikov G.E. Biodegradation and durability of materials under the action of microorganism. Utrecht, VSP International Science Publishers, 2003, 199 p.
35. Gu J.-D. in Handbook of Environmental Degradation of Materials, Kutz M. editor. Chapter 9. Biofouling and prevention: Corrosion, biodeterioration and biodegradation of materials. New York: William Andrew Publishing, Norwich, 2005, 598 p.

References

1. Makio H., Fujita T. Polyolefins – challenges for the future. 14th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress, Singapore, 21 – 24 February 2012, pp. 760 – 765.
2. Soroudi A., Jakubowicz I. Recycling of bioplastics, their blends and biocomposites. Eur. Polym. J., 2013, vol. 49, no. 10, pp. 2839 – 2858.
3. Al-Salem S.M., Lettieri P., Baeyens J. Recycling and recovery routes of plastics solid waste (PSW): a review. Waste Manage, 2009, no. 29, pp. 2625 – 2643.

4. Faruk O., Sain M. Biofiber reinforcements in composite materials. Cambridge, Woodhead Publishing Ltd., 2015, 772 p.
5. Ambika Arkatkar, J. Arutchelvi, M. Sudhakar, Sumit Bhaduri, Parasu Veera Uppara, Mukesh Doble. Approaches to enhance the biodegradation of polyolefins. *The Open Environmental Engineering Journal*, 2009, no. 2, pp. 68 – 80.
6. Boudenne A., Ibos L., Candau Y., Thomas S. Handbook of multiphase polymer systems. Chichester, John Wiley and Sons Ltd., 2011, 988 p.
7. Wang Y.-Z., Yang K.-K., Wang X.-L., Zhou Q., Zheng C.-Y., Chen Z.-F. Agricultural application and environmental degradation of photo-biodegradable polyethylene mulching films. *J. Polym. Environ.*, 2004, no. 12, pp. 7 – 10.
8. Orden M.U., Montes J.M., Urreaga J. Martinez, Bento A., Ribeiro M.R., Perez E., Cerrada M.L. Thermo and photo-oxidation of functionalized metallocene high density polyethylene: Effect of hydrophilic groups. *Polym. Degrad. Stabil.*, 2015, vol. 111, pp. 78 – 88.
9. Yusak N.M., Mohamed R., Ramli M.A. Mechanical analyses of polyethylene/polypropylene blend with photodegradant. *J. Appl. Sci. Agric.*, 2014, vol. 9, no. 11, pp. 300 – 305.
10. Bee S.-T., Ratnam C.T., Sin L.T., Tee T.-T., Wong W.-K., Lee J.-X., Rahmat A.R. Effects of electron beam irradiation on the structural properties of polylactic acid/polyethylene blends. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 2014, vol. 334, no. 1, pp. 18 – 27.
11. Ebadi-Dehaghani H., Khonakdar H.A., Barikani M., Jafari S. H. Experimental and theoretical analyses of mechanical properties of PP/PLA/clay nanocomposites. *Composites: Part B*, 2015, no. 69, pp. 133 – 144.
12. Masood F., Yasin T., Hameed A. Comparative oxo-biodegradation study of poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate/polypropylene blend in controlled environments. *Int. Biodeter. Biodegr.*, 2014, vol. 87, pp. 1 – 8.
13. Prachayawarakorn J., Pomdage W. Effect of carrageenan on properties of biodegradable thermoplastic cassava starch/low-density polyethylene composites reinforced by cotton fibers. *Mater. Design*, 2014, vol. 61, pp. 264 – 269.
14. Ibrahim H., Farag M., Megahed H., Mehanny S. Characteristics of starch-based biodegradable composites reinforced with date palm and flax fibers. *Carbohydr. Polym.*, 2014, vol. 101, pp. 11 – 19.
15. Sychugova O.V., Kolesnikova N.N., Lihachev A.N., Popov A.A. Rol' krahmalnoy komponenty v processah biodestrukcii smesey SEVA-TPK pri vozdeystvii plesnevyyh gribov [The role of the starch component in the processes of EVA-TPS blends destruction under the action of molds]. *Plasticheskie massy — Plastics*, 2004, no. 9, pp. 29 – 32.
16. Cavdar A.D., Mengeloglu F., Karakus K. Effect of boric acid and borax on mechanical, fire and thermal properties of wood flour filled high density polyethylene composites. *Measurement*, 2015, v. 60 pp. 6 – 12.
17. Safin R.G., Galiev I.M., Ahmad B.M. Modelirovanie svoystv vysokonapolnennykh drevesno-polimernyyh kompozitsionnykh materialov, polucaemykh metodom ekstruzii [Modelling of the properties of highly-filled wood-polymer composite materials produced by extrusion]. *Vestnik Kazanskogo Tekhnologicheskogo Universiteta — Bulletin of the Kazan Technological University*, 2014, no. 17 (4), pp. 152 – 154.
18. Pantyukhov P.V., Popov A. A., Monakhova T.V., Nikolaeva S.G. Destruction of composite materials made of LDPE and lignocellulosic fillers. *J. Balk. Tribol. Assoc.*, 2013, v. 19, no. 3, pp. 467 – 475.
19. Kolesnikova N.N., Lukanina Yu.K., Popov A.A. Investigation of biodegradation of the compositions based on polyethylene, ethylene-vinyl acetate copolymer and natural rubber [Issledovanie biorazrusheniya kompozitsiy na osnove polietilena i sevilena s naturalnym kauchukom]. *Deformatsiya i razrushenie materialov — Deformation and destruction of materials*, 2012, no. 7, pp. 33 – 36.
20. Matet M., Heuzey M.-C., Ajji A., Sarazin P. Plasticized chitosan/polyolefin films produced by extrusion. *Carbohydr. Polym.*, 2015, no. 117, pp. 177 – 184.
21. Jonn A. Foulk, Wayne Y. Chao, Danny E. Akin, Roy B. Dodd, Patricia A. Layton. Analysis of flax and cotton fiber fabric blends and recycled polyethylene composites. *J. Polym. Environ.*, 2006, vol. 14, no. 1, pp. 15 – 24.
22. Toupe J.L., Trokourey A., Rodrigue D. Simultaneous optimization of the mechanical properties of postconsumer natural fiber/plastic composites: phase compatibilization and quality/cost ratio. *Polymer Composites*, 2014, vol. 35 (4), pp. 730 – 746.
23. La Banque de donnees de l'Alimentation Animale. French feed database. Association Francaise de Zootechnie, 2011, 643 p.
24. Mann M.E., Cohen R.D.H., Kernan J.A., Nicholson H.H., Christensen D.A., Smart M.E. The feeding value of ammoniated flax straw, wheat straw and wheat chaff for beef cattle. *Anim. Feed Sci. Technol.*, 1988, no. 21 (1), pp. 57 – 66.
25. Rebolé A., Alvira P., Gonzalez G. Variation of chemical composition data of agricultural and forest fibrous by-products as determined by the two detergent systems of analysis. *J. Sci. Food Agr.*, 1989, vol. 48, iss. 2, pp. 141 – 153.
26. Bernstein V.A., Egorov V.M., Differential scanning calorimetry of polymers: physics, chemistry, analysis, technology, New York, Ellis Horwood, 1994, 256 p.
27. Godovsky Yu.K. Thermophysical properties of polymers. New York-Berlin-Heidelberg, Springer-Verlag, 1992, 310 p.
28. Wunderlich B. Thermal analysis. New York, Academic Press, 1990, 471 p.
29. Drescher M., Jeschke G. EPR Spectroscopy. Applications in chemistry and biology, New York, Springer, 2012, 322 p.
30. Zhou X., Feng J.C., Yi J.J., Wang L. Synergistic improvement of toughness of isotactic polypropylene: the introduction of high density polyethylene and annealing treatment. *Mater. Design*, 2013, no. 49, pp. 502 – 510.
31. Han J.H., Kissel W.J., Meyer Je.A. Chapter 2 "Polypropylene" in Handbook of Polypropylene and polypropylene composites, edited by G. K. Harutun. New York, Marcel Dekker, 2003, 576 p.

32. Perepechko I.I. An introduction to polymer physics, translated from Russian by Artavaz Beknazarov. Moscow, Mir Publishers, 1981, 266 p.
33. Krishna Mohan S., Srivastava T. Microbial deterioration and degradation of polymeric materials. J. Biochem. Tech., 2010, vol. 2(4), pp. 210 – 215.
34. Semenov S.A, Gumargalieva K.Z., Zaikov G.E. Biodegradation and durability of materials under the action of microorganism. Utrecht, VSP International Science Publishers, 2003, 199 p.
35. Gu J.-D. in Handbook of Environmental degradation of materials, ed. Kutz M. Chapter 9. Biofouling and prevention: Corrosion, biodeterioration and biodegradation of materials. William Andrew Publishing, Norwich, NY, 2005, 598 p.

Статья поступила в редакцию 15.04.2015 г.

Масталыгина Елена Евгеньевна — ФГБОУ ВПО “Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова” (г. Москва, 117997, Стремянный пер., 36), старший научный сотрудник; ФГБУН “Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля” РАН, лаборатория физико-химии композиций синтетических и природных полимеров (г. Москва, 119334, ул. Косыгина, 4), аспирант, специалист в области физико-химии и биоповреждения полимерных материалов. E-mail: elena.mastalygina@gmail.com.

Колесникова Наталья Николаевна — ФГБУН “Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля” РАН (г. Москва, 119334, ул. Косыгина, 4), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области физико-химии полимерных материалов. E-mail: kolesnikova@sky.chph.ras.ru

Попов Анатолий Анатольевич — ФГБОУ ВПО “Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова” (г. Москва, 117997, Стремянный пер., 36), заведующий кафедрой; ФГБУН “Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля” РАН (г. Москва, 119334, ул. Косыгина, 4), заведующий лабораторией; профессор, доктор химических наук, специалист в области физико-химии высокомолекулярных соединений, материаловедения и технологии новых материалов. E-mail: popov@sky.chph.ras.ru

Factors determining biodegradability of compositions based on polyolefins and cellulose-containing fillers

E. E. Mastalygina, N. N. Kolesnikova, A. A. Popov

The structure, properties and biodegradability under the action of fungi of compositions based on polyolefins - isotactic polypropylene or low density polyethylene filled by the powder cellulose and cellulose-containing fillers - oil flax shive and winter-wheat chaff. Having filled of polyolefins by cellulose components biodegradability of polymer materials increases. The work has shown that the major role in the biodegradability of materials has not only a dimensional characteristics and chemical composition of the fillers, but also the nature of the polymer matrix. High dispersion of the fillers particles and the presence of components with lower molecular weight and water soluble compounds contribute to the biodegradability of compositions. Comparing the biodegradability of polyethylene and polypropylene composites, the effect of the degree of crystallinity, and density and macrochains segmental mobility in the amorphous regions on material's resistance to fungi has been observed. The bioavailability of composite materials based on polyethylene is higher than ones based on polypropylene that is primarily due to lower degree of crystallinity and density of the amorphous regions as well as more segmental mobility of polyethylene composites.

Keywords: biodegradability, composite materials, polypropylene, polyethylene, cellulose, oil flax shive, wheat chaff, structure, degree of crystallinity, density, segmental mobility, fungi.

Mastalygina Elena — Plekhanov Russian University of Economics, department of Chemistry and physics (Moscow, 117997, Stremyanny lane, 36), senior scientific researcher; Emanuel Institute of Biochemical Physics of Russian Academy of Sciences (Moscow, 119334, Kosygina str., 4), post-graduate student. Expert in physics-chemistry and biodeterioration of polymer materials. E-mail: elena.mastalygina@gmail.com.

Kolesnikova Natalya — Emanuel Institute of Biochemical Physics of Russian Academy of Sciences (Moscow, 119334, Kosygina str., 4), senior scientific researcher; PhD (chem). Expert in physics-chemistry of polymer materials. E-mail: kolesnikova@sky.chph.ras.ru.

Popov Anatoly — Emanuel Institute of Biochemical Physics of Russian Academy of Sciences (Moscow, 119334, Kosygina str., 4), head of laboratory. Plekhanov Russian University of Economics, Department of Chemistry and physics (Moscow, 117997, Stremyanny lane, 36), head of department, professor; DrSci (chem). Expert in physics- chemistry of high-molecular compounds, material science and technology of new materials. E-mail: popov@sky.chph.ras.ru.