

В. В. Янов, Л. И. Гатауллина, Л. А. Зенитова

ПРОДУКТЫ ГЕВЕИ И ПОЛИПРОПИЛЕН

Ключевые слова: полипропилен, неочищенный натуральный каучук, масло семян каучукового дерева, вкус, запах, гигиенические показатели, водопоглощение.

Основным источником натурального каучука является гевея - род вечнозелёных однодомных каучуконосных деревьев. Натуральный каучук относится к биоразлагаемым полимерам и в природе не накапливается. В этой связи предположили, что его можно использовать в качестве биodeградирующей добавки для полипропилена, который является не разлагаемым в условиях депонирования. Большинство исследований посвящено вопросам биodeградации либо очищенного натурального каучука, либо образцов шин из очищенного натурального каучука, но практически отсутствуют публикации по биodeградации неочищенного натурального каучука. При его очистке в значительной степени удаляется белково-липидный слой, содержащийся на поверхности глобул каучуков, в то время как именно он является агентом разрушения как самого каучука, так и продуктов, получаемых на его основе. Кроме того, еще одним продуктом гевеи является масло семян каучукового дерева. В своем составе оно содержит пять жирных кислот, а также остатки фосфолипидов и белков. Настоящая работа является продолжением серии исследований по влиянию добавок неочищенного натурального каучука в стеклонаполненный полиамид и полиэтилен. Установлен преобладающий вклад некаучуковых компонентов натурального каучука в полимерных композициях на скорость снижения материалами массы при их нахождении в почве и их влияние на грибостойкость по отношению к мицелиальным грибам видов: *Aspergillus niger*, *Penicillium expansum* и *Fusarium oxysporum*. Поскольку данные полимерные композиции предполагается использовать в том числе для изделий хозяйственного назначения, необходимо выяснить насколько они соответствуют выдвигаемым требованиям для таких материалов, так как сам натуральный каучук и масло семян каучукового дерева имеют специфические свойства и в частности запах. В данной работе представлены сведения о влиянии исследуемых биodeградирующих добавок на органолептические свойства композиций на основе полипропилена (цвет, запах) и их стойкость к водопоглощению.

V. V. Yanov, L. I. Gataullina, L. A. Zenitova

HEVEA-PRODUCTS AND POLYPROPYLENE

Keywords: polypropylene, crude natural rubber, rubber tree seed oil, taste, odour, hygienic parameters, water absorption.

The main source of natural rubber is hevea, a genus of evergreen monoecious rubber-bearing trees. Natural rubber belongs to biodegradable polymers and does not accumulate in nature. In this regard, it can be used as a biodegradable additive for polypropylene, which is not biodegradable. Most studies are devoted to the biodegradation of either purified natural rubber or tire samples made of purified natural rubber, but there are few publications on the biodegradation of unrefined natural rubber. During its purification, the protein-lipid layer contained on the surface of rubber globules is largely removed, while it is he who is the agent of destruction of both the rubber itself and the products obtained on its basis. In addition, another product of hevea is the oil of the seeds of the rubber tree. In its composition, it will contain five fatty acids, as well as residues of phospholipids and proteins. This work is a continuation of a series of studies on the effect of additives of crude natural rubber in glass-filled polyamide and polyethylene. The prevailing contribution of non-rubber components of natural rubber in polymer compositions to the rate of weight loss of materials when they are in the soil and fungal resistance to mycelial fungi of the species *Aspergillus niger*, *Penicillium expansum* and *Fusarium oxysporum* has been established. Since these polymer compositions are supposed to be used, including for household products, it is necessary to find out how well they meet the requirements for such materials, since both natural rubber itself and rubber tree seed oil have specific properties and, in particular, smell. This paper presents information on the effect of the studied biodegrading additives on the organoleptic properties of polypropylene-based compositions (color, odour), resistance to water absorption.

Введение

Общеизвестно, что натуральный каучук (НК) в природе полностью разлагается благодаря присутствующим в его структуре некаучуковых компонентов: фосфолипидов и белков. Он относится к биоразлагаемым полимерам вырабатываемым растениями и не накапливающийся в природе ввиду его микробиологического распада под действием бактерий и грибов.

В научной литературе имеется ряд исследований по определению биodeградации натурального каучука [1-11]. Большинство из них посвящено вопросам биodeградации либо очищенного натурального каучука, либо образцов шин из очищенного НК, но крайне редко встречаются сведения о биodeградации неочищенного натурального каучука (НК-Н). При

очистке в значительной степени удаляется белково-липидный слой, содержащийся на поверхности глобул каучуков, в то время как именно он является агентом разрушения как самого каучука, так и продуктов, получаемых на его основе.

Использование неочищенного натурального каучука в качестве биodeградирующей добавки было применено А. Даутовой с коллегами [12-21]. В работе предложен способ регулирования процесса биоразложения полимерных композиционных материалов на основе стеклонаполненного полиамида путем введения неочищенного натурального каучука в количествах до 10 % масс. Выявлены закономерности влияния некаучуковых компонентов натурального каучука в полимерных композициях на их техноло-

гические и физико-механические показатели и способность к биодegradации в условиях депонирования, заключающиеся в преобладающем влиянии неочищенного натурального каучука по сравнению с очищенным.

Установлен превалирующий вклад некаучуковых компонентов натурального каучука в полимерных композициях на основе стеклонанополненного полиамида на скорость снижения материалами массы при их нахождении в почве и их влияние на грибостойкость по отношению к мицелиальным грибам видов: *Aspergillus niger*, *Penicillium expansum* и *Fusarium oxysporum*.

Е. Алексеев с сотрудниками выявил закономерности влияния неочищенного натурального каучука и фосфолипидного концентрата индивидуально, а также в смеси в количестве до 20 % масс. на технологические и физико-механические показатели полимерных композиций на основе полиэтилена высокого давления, заключающиеся в снижении степени кристалличности (с 49 до 29%), улучшении перерабатываемости (ПТР повышается в 3,3 раза), увеличении лиофильности (краевой угол смачивания снижается с 87 до 53°) и шероховатости (увеличивается с 12 до 17 мкм) с сохранением основного комплекса показателей ПКМ на достаточно высоком уровне по сравнению с исходным полиэтиленом. Установлен вклад неочищенного натурального каучука и фосфолипидного концентрата в полимерных композициях на основе полиэтилена высокого давления, заключающийся в увеличении скорости деградации и снижении материалами массы при их нахождении в почве и грибостойкости по отношению к мицелиальным грибам видов: *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus*, *Aspergillus flavus*, *Chaetomium globosum*, *Paecilomyces variotii*, *Penicillium funiculosum*, *Penicillium chrysogenum*, *Trichoderma viredens* [22-39].

Таким образом, использование неочищенного натурального каучука в полимерных композициях усиливает биодegradацию материала. В процессе биодegradации некаучуковые компоненты из-за меньшей молекулярной массы по сравнению с молекулами каучука поглощаются микроорганизмами в первую очередь, что приводит к изменению структуры материала и ускоряет процесс дальнейшей деградации. В этой связи целесообразно апробировать подход, используемый этими учеными, для анализа влияния неочищенного натурального каучука на способность полипропиленовых композитов с их применением к биодegradации. Поскольку масло семян каучукового дерева (МСКД) – гивеи также является продуктом растительного происхождения, полезно было выявить его воздействие на возможность проявлять биодegradационные показатели композитов с его использованием.

Ранее в работе [21,37] представлены исследования по влиянию добавок неочищенного натурального каучука с целью придания полипропилену способность биодegradировать в процессе депонирования.

Подобраны оптимальное соотношение добавок в количестве до 15% масс. Показано, что масло семян каучукового дерева проявляет себя не только как биодegradационная добавка, но и в качестве мягчителя.

Так масло семян каучукового дерева увеличивает ПТР как и натуральный каучук и уменьшает вязкость, но существеннее, чем неочищенный натуральный каучук.

Независимо от того используются ли добавки индивидуально или в смеси прочностные показатели материалов с увеличением количества добавок несколько понижаются, но остаются на достаточно высоком уровне. Поскольку данные полимерные композиции предполагается использовать в том числе для изделий хозяйственного назначения, необходимо выяснить насколько они соответствуют выдвигаемым требованиям для таких материалов, так как сам натуральный каучук и масло семян каучукового дерева имеют специфические свойства и в частности запах.

В данной работе представлены сведения о влиянии исследуемых биодegradирующих добавок на органолептические свойства композиций (цвет, запах), стойкость к водопоглощению.

Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования использовался полипропилен (ПП) производства ООО «Омский завод полипропилена» марки PP Н 030GP 38/01-17 С30В. В качестве биодegradирующих добавок - неочищенный от некаучуковых компонентов натуральный каучук (НК-Н) марки SMR-10 (Вьетнам) и масло семян каучукового дерева (МСКД) (Вьетнам). Оценка склонности материалов к водопоглощению проводилась по ГОСТ 4650-2-14. Запах и вкус воды после выдержке в ней образцов по ГОСТ 22648-77.

В таблице 1 приведено количество введенных в полипропилен неочищенного натурального каучука и масла семян каучукового дерева.

Таблица 1 – Рецепт композиции на основе ПП с биодegradирующими добавками

Table 1 – Recipe of PP-based compositions with biodegradable additives

Образец №	ПП, % масс.	НК-Н, % масс.	МСКД, % масс.
0	100,0	0	0
1	99,0	1,0	0
2	95,0	5,0	0
3	92,5	7,5	0
4	90,0	10,0	0
5	85,0	15,0	0
6	99,0	0	1,0
7	97,0	0	3,0
8	95,0	0	5,0
9	99,0	0,5	0,5
10	95,0	2,5	2,5
11	90,0	5,0	5,0

Обсуждение результатов исследования

Натуральный каучук имеет сладковато приторный запах усиливающийся в случае неочищенного натурального каучука [40]. Также имеет специфиче-

ский достаточно приятный запах масла семян каучукового дерева - гевеи. В этой связи целесообразно было оценить влияние этих добавок на гигиенические показатели композиций с их использованием.

В таблице 2 приведены данные по определению запаха и привкуса воды после выдерживания в ней образцов в течении 24 часов по ГОСТ 22648-77.

Таблица 2 – Запах и вкус воды

Table 2 – Odour and taste of water

Характеристика показателей	Интенсивность, балл	Проявление запаха и привкуса
Никакого запаха и привкуса	0	Отсутствие осязаемого запаха, привкуса
Очень слабый	1	Запах, привкус, обычно не замечаемые, но обнаруживаемые опытным дегустатором
Слабый	2	Запах, привкус, обнаруживаемые неопытным дегустатором если обратить на это его внимание
Заметный	3	Запах, привкус, легко замечаемые и могущие вызвать неодобрительные ощущения
Отчетливый	4	Запах, привкус, легко обращающие на себя внимание и вызывающие отрицательные ощущения
Очень сильный	5	Запах, привкус, настолько сильные, что вызывают неприятные ощущения

В таблице 3 показано влияние добавок неочищенного натурального каучука и масла семян каучукового дерева на гигиенические показатели композиций с их использованием.

Видно, что введение в композицию натурального каучука или не повлияло на органолептические показатели композитов, или, как в случае добавки 5 и 10 % масс. неочищенного натурального каучука, ухудшило их органолептические показатели. Добавка масла семян каучукового дерева также значительно снизила органолептические показатели композитов. Совместное использование НК-Н и

МСКД также обусловила снижение качественных показателей композитов.

Таблица 3 – Влияние добавок НК-Н и МСКД в композициях на основе ПП на их органолептические показатели

Table 3 – Effect of the crude from non-carbohydrate components natural rubber (NR-N) and rubber tree seed oil (RTSO) additives in PP-based compositions on their organoleptic parameters

Образец №	Оценка дегустатора (по 5-бальной шкале)			
	1	2	3	Средний показатель
0	1	1	0	1
1	1	1	1	1
2	2	2	1	2
3	0	1	0	0
4	1	2	0	1
5	1	3	1	2
6	1	2	1	1
7	2	2	1	2
8	2	3	1	2
9	1	1	1	1
10	2	1	2	2
11	1	3	1	2

ухудшение органолептических показателей за счет введения деструктурирующих добавок очевидно. Содержащиеся в неочищенном натуральном каучуке белки и фосфолипиды сами по себе обладают запахом, а также частично растворяются в воде. Поэтому закономерно, что их существенное количество (15 % НК-Н в образце 5) повлияло на органолептические показатели композитов с его использованием. Также масло семян каучукового дерева, содержащее в своем составе жирные кислоты, имеющие специфический запах и способные к частичному растворению в воде, влияют на незначительное ухудшение органолептических показателей [41]. Совместное использование неочищенного натурального каучука и масла семян каучукового дерева привело к снижению качественных показателей композитов (табл.3).

Водопоглощение образцов определяется по ГОСТ 4650— 2014 (ISO 62:2008) за 24 часа экспозиции. Но в данном исследовании проведено испытание водопоглощения в течении 7 суток. И выявились интересные закономерности. При определении водопоглощения образцов во времени в воде также обнаружено существенное влияние добавок и их содержания (рис 1). Считается, что увеличение степени водопоглощения материала при наполнении биодegradирующими добавками по сравнению с материалом без таких добавок, указывает на его повышенную склонность к разрушению [42]. Так чистый полипропилен (образец 0) и композит с малым содержанием НК-Н (образцы 1 и 2) на первые сутки испытания практически не изменили степень поглощения воды, но в дальнейшем их водопоглощение несколько увеличилось, но осталось на уровне десятых процента в то время как композиции с большим содержанием неочищенного натурального каучука (7,5 % масс. и

выше) на 1 сутки экспозиции в воде показали увеличение массы.

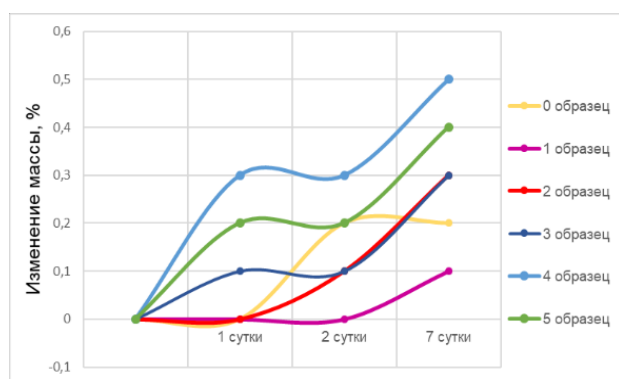


Рис. 1 – Водопоглощение полимерных композиций на основе ПП и Н-НК

Fig. 1 – Water absorption of polymer compositions based on PP and NR-N

Введение в полипропилен масла семян каучукового дерева (образцы 6-8), в основном содержащие жирные кислоты (табл. 4) также приводит к некоторому изменению поведения материалов в воде (рис. 2). При небольшом количестве введенного масла (образец 6 с 1 % масс. МСКД) изменение массы незначительно. Дальнейшее увеличение количества введенного масла семян каучукового дерева (образцы 7 и 8) привело к некоторому увеличению водопоглощения. Однако оно также не превышает 0,3 % масс.

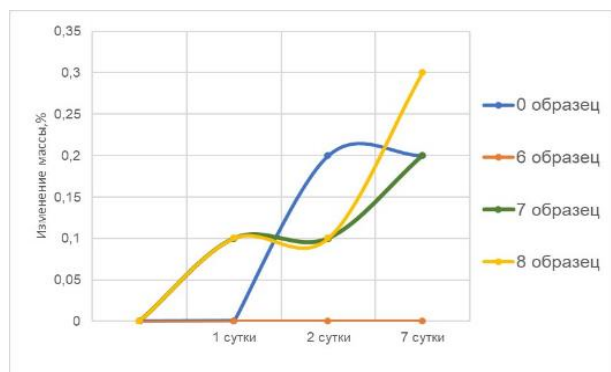


Рис. 2 – Водопоглощение полимерных композиций на основе ПП и МСКД

Fig. 2 – Water absorption of polymer compositions based on PP and RTSO

Влияние совместного применения неочищенного натурального каучука и масла семян каучукового дерева можно проследить на серии образцов 9-11 (рис.3).

Изменение массы материалов по сравнению с образцами с индивидуальным введением происходит в большей степени. При этом для образцов 9 и 10 с суммарным содержанием добавок 1 и 5 % масс. на 2 сутки начинается вымывание и растворение, вероятно, в первую очередь масла семян каучукового дерева. И самая большая степень набухания с последующим вымыванием добавок наблюдается у образца

11 с суммарным содержанием добавок 10% масс. Можно предположить, что в случае ненаполненного полипропилена межмолекулярное пространство наименьшее и проникновение воды затруднено. При суммарном наполнении неочищенным натуральным каучуком и маслом семян каучукового дерева структура композитов разрыхляется и вымывание некаучуковых фрагментов и масла семян каучукового дерева облегчается.

Таблица 4 – Содержание жирных кислот в составе масла семян каучукового дерева[41]

Table 4 – Fatty acid content of rubber tree seed oil[41]

Жирная кислота	%, масс.
Пальметиновая (C16:0)	0,2
Стеариновая (C18:0)	8,7
Олеиновая (C18:1)	24,6
Линолевая(C18:2)	39,6
Линоленовая(C18:3)	16,3

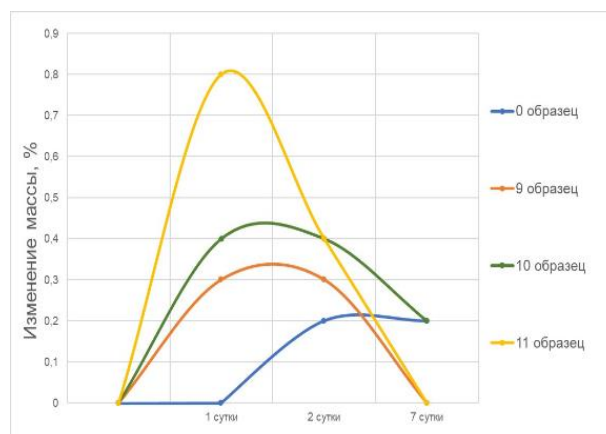


Рис. 3 – Водопоглощение полимерных композиций на основе ПП, МСКД и Н-НК

Fig. 3 – Water absorption of polymer compositions based on PP, RTSO and NR-N

Таким образом, установлено, что введение в полипропилен деструктурирующих добавок неочищенного натурального каучука и масла семян каучукового дерева незначительно влияет на гигиенические показатели композиций с их использованием. В этой связи их можно использовать в хозяйственных и промышленных целях, исключая контакта с пищевыми и фармацевтическими продуктами.

Водопоглощение композитов с суммарным содержанием неочищенного натурального каучука и масла семян каучукового дерева наибольшее, однако не превышает 0,8 % масс.

Литература

1. Kalinenko, V.O., The role of actinomycetes and bacteria in decomposing rubber. Mikrobiologiya, 1938.17: pp.119-128.
2. Esuruoso, O. F., Fungi that cause mouldiness of processed sheet rubber in Western Nigeria. Mycopathologia et mycologia applicata, 1970, 1(42): pp. 187-189.

3. Kwiatkowska, D., Microbiological deterioration of natural rubber sheet by soil microorganisms. *Biodeterioration*, 1980, 4, pp.135-141.
4. Borel, M., A. Kergomard and M.F. Renard, Degradation of natural rubber by Fungi Imperfecti. *Agricultural and Biological Chemistry*, 1982. 46, pp. 877–878.
5. Williams, G.R., The breakdown of rubber polymers by microorganisms. *International Biodeterioration Bulletin*, 1982,18,pp. 31–36.
6. Roy, R.V., M. Das, R. Banerjee and A.K. Bhowmick, Comparative studies on crosslinked and uncrosslinked natural rubber biodegradation by *Pseudomonas* sp. *Bioresource Technology*, 2006,97(18), pp. 2485–2488.
7. Berekaa, M.M., Colonization and microbial degradation of polyisoprene rubber by Nocardiform actinomycete *Nocardia* sp. Strain MBR. *Biotechnology*, 2006, 3(5), pp.234-239.
8. Warneke, S., M. Arenskotter, K.B. Tenberge, and A. Steinbuechel, Bacterial degradation of poly(trans-1,4-isoprene) (gutta percha). *Microbiology*, 2007, 2(153), pp.347-356.
9. Cherian, E. and K. Jayachandran, Microbial Degradation of Natural Rubber Latex by a Novel Species of *Bacillus* sp. SBS25 Isolated from Soil. *International Journal of Environmental Research*, 2009, 4(3), pp.599-604.
10. Chengalroyen, M.D. and E. Dabbs, Characterization of rubber degrading isolates. *The Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences*, 2012, 2(3), pp.872–885.
11. Nayanashree, G. B. and B. Thippeswamy, Natural rubber degradation by laccase and manganese peroxidase enzymes of *Penicillium chrysogenum*. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015,8(12), pp.2665–2672 .
12. Даутова А.Н. Биодegradурующие полимерные композиционные материалы с использованием натурального каучука / А.Н. Даутова, В.В. Янов, Е. И. Алексеев, Л.А. Зенитова // *Бутлеровские сообщения*, 2017. – Т. 52. – № 10.– С. 56.
13. Даутова, А.Н. Создание высокопрочных композиционных материалов биодegradуруемых в условиях депонирования / А.Н. Даутова, В.В. Янов, Л.А. Зенитова, О.А. Николаева / *Бутлеровские сообщения*. 2015. Т. 41. № 1. С. 138-141.
14. Dautova, A. Feasibility Study of Biodegradation of Polyamide-6 and Natural Rubber Composite Materials / A.Dautova, V.Yanova, N.Mingaleev, L.Zenitova // *International journal of environmental & science education*, 2016.–V.11.– №18, 12121–12130 .
15. Dautova, A.N. Natur rubber–a biodegradable additive for polymer composites based on glass-fiber-filled polyamide / A.N. Dautova, V.V. Yanov, R.A. Akhmedyanova, R.R.Yusupov, L.A. Zenitova // *Processes of petrochemistry and oil refining (PPOR)*, V. 19. – № 1. – 2018. – PP. 83-93.
16. Даутова, А.Н. Новый подход к созданию биодegradуруемых полимеров / А.Н. Даутова, В.В.Янов, Е.М.Штейнберг, Л.А.Зенитова // *Сборник тезисов шестой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры – 2014»*. – Москва, 2014. – С.486.
17. Даутова, А.Н. Биоразлагаемые композиции на основе природных и синтетических полимеров / А.Н. Даутова, В.В. Янов, Л.А. Зенитова // *Сборник докладов Всероссийской научно-методической конференции «Инновационные проекты и технологии в газохимической отрасли»*. – Казань, 2014. – С.49-51.
18. Dautova, A.N. Research of a natural rubber as a biodegradable component of compositions / A.N. Dautova, V.V. Yanov, S.N. Kulikov, L.A. Zenitova // *International Workshop on Nanoscience and Nanotechnology Joint 4th Asia-Pacific Chemical and Biological Microfluidics Conference*. – Vietnam, 2015. – P.201.
19. Даутова, А.Н. Исследования на грибостойкость композиций на основе полиамида-6 с натуральным каучуком / А.Н. Даутова, В.В. Янов, Л.А. Зенитова // *Сборник докладов III Международной молодежной научной конференции «Экология и рациональное природопользование агропромышленных регионов»*. – Белгород, 2015. – С.187-188.
20. Даутова, А.Н. Ускоренные климатические испытания композиций на основе полиамида-6 с натуральным каучуком / А.Н. Даутова, В.В. Янов, Л.А. Зенитова // *Тезисы докладов XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии*. – Екатеринбург, 2016. – С.157.
21. Юсупов, Р.Р. Натуральный каучук – сырье растительного происхождения – как компонент биоразлагаемых полимерных композиций / Р.Р. Юсупов, Л.А. Зенитова, В.В. Янов, А.Н. Даутова, Е.И. Алексеев // *Тезисы докладов международной конференции «Возобновляемые растительные ресурсы: химия, технология, медицина»*. – Санкт-Петербург, 2017. – С.166-167.
22. Алексеев, Е.И. Перспективы использования биодegradуруемых полимерных материалов для производства гибкой упаковки/Е.И. Алексеев, В.В. Янов, Р.З. Хайруллин/*Вестник технол. ун-та*. 2015. Т. 18. № 15. –С. 187-188.
23. 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 технол. ун-та*. 2016. Т. 19. № 12. –С. 5-6.
24. Алексеев, Е.И. Влияние добавок натурального каучука на свойства полиэтилена высокого давления / Е.И. Алексеев, В.В. Янов, Л.А. Зенитова, Р.З. Хайруллин / *Вестник технол. ун-та*. 2017. Т. 20. № 8. –С. 20-22.
25. Алексеев, Е.И. Биоразложение композиций на основе полиэтилена и натурального каучука с добавлением фосфолипидного концентрата / Е.И. Алексеев, В.В. Янов, Л.А. Зенитова / *Вестник технол. ун-та*. 2022. Т. 25. № 8. – С. 126-130.
26. Alekseev, E.I. Fungal resistance of compositions based on high-pressure polyethylene and natural rubber / E.I. Alekseev, V.V.Yanov, L.A.Zenitova // *The journal “Processes of Petrochemistry and oil Refining” (PPOR) Vol. 22, No. 3, 2021, pp. 345-355.*
27. Алексеев, Е.И. Полимерные композиции на основе полиэтилена с добавкой натурального каучука / Е.И. Алексеев, В.В. Янов / *Сборник докладов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии*. –Екатеринбург, 2016. Том 2b. –С. 225.
28. Алексеев, Е.И. Биодegradуруемые полимерные композиции на основе полиэтилена и натурального каучука / Е.И. Алексеев, В.В. Янов, Л.А. Зенитова / *Сборник докладов IX Международной научно-практической конференции «Современное состояние и перспективы инновационного развития нефтехимии»*. –Нижнекамск, 2016. –С. 122.
29. Alekseev, E.I. Natural rubber effect on the properties of LDPE / E.I. Alekseev, V.V. Yanov, L.A.Zenitova // *Journal of Materials and Environmental Sciences*, -Morocco, 2017.– V.8, №1, -P. 58-61.
30. Алексеев, Е.И. Модификация полиэтилена высокого давления путем наполнения натуральным каучуком / Е.И. Алексеев, В.В. Янов, Л.А. Зенитова /*Материалы всероссийской научно-практической конференции «Экология, ресурсосбережение и охрана окружающей среды на предприятиях нефтехимии и нефтепереработки»*. –Нижнекамск, 2017. –С. 87-88.
31. Алексеев, Е.И. Биодegradация полимерных композиций на основе полиэтилена и натурального каучука / Е.И. Алексеев, Л.А. Зенитова // *Сборник докладов XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии*. – Санкт-Петербург, 2019. Том 2а. – С. 141.
32. Алексеев, Е.И. Использование растительных масел в полимерных композиционных материалах / Е.И. Алексеев, Л.А.Зенитова // *Сборник трудов всероссийской*

- научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах». –Казань, 2020. – С.115.
33. Алексеев, Е.И. Получение биодegradируемых полимерных композиционных материалов на основе полиолефинов / Е.И. Алексеев, Л.А. Зенитова // Сборник трудов научно-практической конференции (с международным участием) «Инновации и молодежь - два вектора развития отечественной нефтехимии», –Нижнекамск, 2020. – С.51.
 34. Alekseev, E.I. Biodegradation of Polyethylene-Based Polymer Compositions / E.I. Alekseev, V.V. Yanov, L.A. Zenitova // Book of abstracts. International Bakeev Conference «Macromolecular Nanoobjects and Polymer Nanocomposites». – Moscow, 2020. – P.94.
 35. Алексеев, Е.И. Исследование оценки влияния грибов на композиции на основе полиэтилена высокого давления и натурального каучука / Е.И. Алексеев, Л.А.Зенитова // Сборник трудов конференции «Жить в XXI веке -2021» – Казань, 2021. – С.120-122.
 36. Алексеев, Е.И. Грибостойкость композиций на основе полиэтилена высокого давления и натурального каучука / В.В. Янов, Л.А. Зенитова // Сборник тезисов докладов «Кирпичниковские чтения - XV Международная конференция молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений». – Казань, 2021. – С.2-3.
 37. Алексеев, Е.И. Биоразлагаемые ПКМ с использованием натурального каучука / В.В. Янов, Р.Р. Юсупов, А.Н. Даутова, Л.А. Зенитова // Сборник тезисов докладов «Кирпичниковские чтения - XV Международная конференция молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений». – Казань, 2021. – С.227-228.
 38. Alekseev, E.I. Vegetable modifier for polyolephin-based compositions / E.I. Alekseev, V.V. Yanov, L.A. Zenitova // Materials of XII International Conference on Chemistry for Young Scientists. –S.Petersburg, 2017. –P. 682.
 39. Пат. RU №2783825 Российской Федерация. Биодegradируемый полимерный композиционный материал на основе полиэтилена / Алексеев Е.И., Зенитова Л.А., Янов В.В. Патентообладатель ФГБОУ ВО «КНИТУ» – заявл. 20.06.2022. опублик. 18.11.2022.
 40. https://www.inpolimer.ru/polimery/5376/kauchuk-ctoeto-za-material-ego-svoistva-i-primenenie?utm_referrer=https%3A%2F%2Fyandex.ru%2F
 41. Rubber seed oil - Wikipedia (turbopages.org).
 42. Биоразлагаемые полимеры и полимерные композиции: Учебное пособие / В.В. Янов, Л.А. Зенитова; Казань, Издательство КНИТУ, 2021 -219 с.
- ### References
1. Kalinenko, V.O., The role of actinomycetes and bacteria in decomposing rubber. *Mikrobiologiya*, 1938.17: pp.119-128.
 2. Esuruoso, O. F., Fungi that cause mouldiness of processed sheet rubber in Western Nigeria. *Mycopathologia et mycologia applicata*, 1970, 1(42): pp. 187-189.
 3. Kwiatkowska, D., Microbiological deterioration of natural rubber sheet by soil microorganisms. *Biodeterioration*, 1980, 4, pp.135-141.
 4. Borel, M., A. Kergomard and M.F. Renard, Degradation of natural rubber sheet by soil microorganisms. Renard, Degradation of natural rubber by Fungi Imperfecti. *Agricultural and Biological Chemistry*, 1982. 46, pp. 877-878.
 5. Williams, G.R., The breakdown of rubber polymers by microorganisms. *International Biodeterioration Bulletin*, 1982,18,pp. 31-36.
 6. Roy, R.V., M. Das, R. Banerjee and A.K. Bhowmick, Comparative studies on the degradation of rubber polymers. Bhowmick, Comparative studies on crosslinked and uncrosslinked natural rubber biodegradation by *Pseudomonas* sp. *Bioresource Technology*, 2006,97(18), pp. 2485-2488.
 7. Berekaa, M.M., Colonisation and microbial degradation of polyisoprene rubber by Nocardioform actinomycete *Nocardia* sp. *Strain MBR. Biotechnology*, 2006, 3(5), pp.234-239.
 8. Warneke, S., M. Arenskotter, K.B. Tenberge, and A. Steinbuechel, Bacterial degradation of poly(trans-1,4-isoprene) (gutta percha). *Microbiology*, 2007, 2(153), pp.347-356.
 9. Cherian, E. and K. Jayachandran, Microbial Degradation of Natural Rubber Latex by a Novel Species of *Bacillus* sp. SBS25 Isolated from Soil. *International Journal of Environmental Research*, 2009, 4(3), pp.599-604.
 10. Chengalroyen, M.D. and E. Dabbs, Characterisation of rubber degrading isolates. *The Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences*, 2012, 2(3), pp.872-885.
 11. Nayanashree, G. B. and B. Thippeswamy, Natural rubber degradation by laccase and manganese peroxidase enzymes of *Penicillium chrysogenum*. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015,8(12), pp.2665-2672.
 12. Dautova A.N. Biodegradable polymer composites using natural rubber / A.N. Dautova, V.V. Yanov, E.I. Alekseev, L.A. Zenitova // *Butlerov Communications*, 2017. - V. 52. - № 10. - P. 56.
 13. Dautova, A.N. Creation of high-strength composite materials biodegradable under deposition conditions / A.N. Dautova, V.V. Yanov, L.A. Zenitova, O.A. Nikolaeva / *Butler Communications*. 2015. V. 41. № 1. P. 138-141.
 14. Dautova, A. Feasibility Study of Biodegradation of Polyamide-6 and Natural Rubber Composite Materials / A.Dautova, V.Yanova, N.Mingaleev, L.Zenitova // *International journal of environmental & science education*, 2016.-V.11.-No.18, 12121-12130 .
 15. Dautova, A.N. Natur rubber-a biodegradable additive for polymer composites based on glass-fiber-filled polyamide / A.N. Dautova, V.V. Yanov, R.A. Akhmedyanova, R.R. Yusupov, L.A. Zenitova // *Processes of petrochemistry and oil refining (PPOR)*, V. 19. 19. - № 1. - 2018. - PP. 83-93.
 16. Dautova, A.N. A new approach to the creation of biodegradable polymers / A.N. Dautova, V.V. Yanov, E.M. Shteinberg, L.A. Zenitova // *Collection of abstracts of the Sixth All-Russian Kargin Conference 'Polymers - 2014'*. - Moscow, 2014. - P.486.
 17. Dautova, A.N. Biodegradable compositions based on natural and synthetic polymers / A.N. Dautova, V.V. Yanov, L.A. Zenitova, Yanov, L.A. Zenitova // *Collection of reports of the All-Russian scientific and methodological conference 'Innovative projects and technologies in the gas chemical industry'*. - Kazan, 2014. - P.49-51.
 18. Dautova, A.N. Research of a natural rubber as a biodegradable component of compositions / A.N.. Dautova, V.V. Yanov, S.N. Kulikov, L.A. Zenitova // *International Workshop on Nanoscience and Nanotechnology Joint 4th Asia-Pacific Chemical and Biological Microfluidics Conference*. - Vietnam, 2015. - P.201.
 19. Dautova, A.N. Studies on fungus resistance of compositions based on polyamide-6 with natural rubber / A.N. Dautova, V.V. Yanov, L.A. Zenitova // *International Workshop on Nanoscience and Nanotechnology Joint 4th Asia-Pacific Chemical and Biological Microfluidics Conference*. Yanov, L.A. Zenitova // *Collection of reports of the III International Youth Scientific Conference 'Ecology and rational nature management of agro-industrial regions'*. - Belgorod, 2015. - P.187-188.
 20. Dautova, A.N. Accelerated climatic tests of compositions based on polyamide-6 with natural rubber / A.N. Dautova, V.V. Yanov, L.A. Zdorov. Yanov, L.A. Zenitova // *Theses of reports XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*. - Ekaterinburg, 2016. - P.157.

21. Yusupov, R.R. Natural rubber - raw materials of plant origin - as a component of biodegradable polymer compositions / R.R. Yusupov, L.A. Zenitova, V.V. Yanov, A.N. Dautova, E.I. Alekseev // Abstracts of the International Conference 'Renewable plant resources: chemistry, technology, medicine'. - St. Petersburg, 2017. - P.166-167.
22. Alekseev, E.I. Prospects for the use of biodegradable polymeric materials for the production of flexible packaging. E.I. Alekseev, V.V. Yanov, R.Z. Khairullin/ Herald of Technological University. 2015. V. 18. № 15. - P. 187-188.
23. Alekseev, E.I. Influence of small additives of natural rubber on rheological and physical-mechanical properties of low density polyethylene / E.I. Alekseev, V.V. Yanov, L.A. Zenitova / Herald of Technological University Yanov, L.A. Zenitova, Herald of Technological University 2016. V. 19. № 12. - P. 5-6.
24. Alekseev, E.I. Influence of natural rubber additives on the properties of high-pressure polyethylene / E.I. Alekseev, V.V. Yanov, L.A. Zenitova, R.Z. Khairullin / Herald of Technological University. Yanov, L.A. Zenitova, R.Z. Khairullin / Herald of Technological University 2017. V. 20. № 8. - P. 20-22.
25. Alekseev, E.I. Biodegradation of compositions based on polyethylene and natural rubber with the addition of phospholipid concentrate / E.I. Alekseev, V.V. Yanov, L.A. Zenitova / Herald of Technological University. Yanov, L.A. Zenitova / Herald of Technological University 2022. V. 25. № 8. - P. 126-130.
26. Alekseev, E.I. Fungal resistance of compositions based on high-pressure polyethylene and natural rubber / E.I. Alekseev, V.V. Yanov, L.A. Zenitova // The journal 'Processes of Petrochemistry and Oil Refining' (PPOR) Vol. 22, No. 3, 2021, pp. 345-355.
27. Alekseev, E.I. Polymer compositions on the basis of polyethylene with the addition of natural rubber / E.I. Alekseev, V.V. Yanov / Collection of reports of the XX century. Yanov / Collection of reports of the XX Mendeleev Congress on general and applied chemistry. -Ekaterinburg, 2016. Vol. 2b. - P. 225.
28. Alekseev, E.I. Biodegradable polymer compositions based on polyethylene and natural rubber / E.I. Alekseev, V.V. Yanov, L.A. Zenitova. Yanov, L.A. Zenitova / Collection of reports of IX International Scientific and Practical Conference 'Modern state and prospects of innovative development of petrochemistry'. -Nizhnekamsk, 2016. - P. 122.
29. Alekseev, E.I. Natural rubber effect on the properties of LDPE / E.I. Alekseev, V.V. Yanov, L.A. Zenitova // Journal of Materials and Environmental Sciences, -Morocco, 2017.- V.8, No.1, -P. 58-61.
30. Alekseev, E.I. Modification of high-pressure polyethylene by filling with natural rubber / E.I. Alekseev, V.V. Yanov, L.A. Zenitova / Materials of the All-Russian scientific-practical conference 'Ecology, resource saving and environmental protection at the enterprises of petrochemistry and oil refining'. -Nizhnekamsk, 2017. - P. 87-88.
31. Alekseev, E.I. Biodegradation of polymer compositions based on polyethylene and natural rubber / E.I. Alekseev, L.A. Zenitova // Collection of reports of the XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. -Saint-Petersburg, 2019. Vol. 2a. - P. 141.
32. Alekseev, E.I. Use of vegetable oils in polymer composites / E.I. Alekseev, L.A. Zenitova // Proceedings of the All-Russian scientific conference (c international participation) of teachers and students of universities 'Actual problems of polymer science'. -Kazan, 2020. - P.115.
33. Alekseev, E.I. Obtaining biodegradable polymer composite materials based on polyolefins / E.I. Alekseev, L.A. Zenitova // Proceedings of the scientific and practical conference (with international participation) 'Innovations and youth - two vectors of development of domestic petrochemistry', - Nizhnekamsk, 2020. - P.51.
34. Alekseev, E.I. Biodegradation of Polyethylene-Based Polymer Compositions / E.I. Alekseev, V.V. Yanov, L.A. Zenitova // Book of abstracts. International Bakeev Conference 'Macromolecular Nanoobjects and Polymer Nanocomposites'. -Moscow, 2020. - P.94.
35. Alekseev, E.I. Investigation of fungi influence evaluation on compositions based on high-pressure polyethylene and natural rubber / E.I. Alekseev, L.A. Zenitova // Proceedings of the conference 'Living in the XXI century -2021' - Kazan, 2021. - P.120-122.
36. Alekseev, E.I. Fungus resistance of compositions based on high-pressure polyethylene and natural rubber / V.V. Yanov, L.A. Zenitova // Collection of works of the conference 'Living in the XXI century -2021' - Kazan, 20-22. Yanov, L.A. Zenitova // Collection of abstracts 'Kirpichnikov Readings - XV International Conference of Young Scientists, Students and Postgraduates "Synthesis and research of properties, modification and processing of high-molecular compounds". - Kazan, 2021. - P.2-3.
37. Alekseev, E.I. Biodegradable PCM with the use of natural rubber / V.V. Yanov, R.R. Yusupov, A.N. Dautova, L.A. Zenitova // Collection of abstracts 'Kirpichnikov Readings - XV International Conference of Young Scientists, Students and Postgraduates "Synthesis and Research of Properties, Modification and Processing of High-Molecular Compounds". - Kazan, 2021. - P.227-228.
38. Alekseev, E.I. Vegetable modifier for polyolephin-based compositions / E.I. Alekseev, V.V. Yanov, L.A. Zenitova // Materials of XII International Conference on Chemistry for Young Scientists. -S.Petersburg, 2017. -P. 682.
39. Pat. RU № 2783825 Russian Federation. Biodegradable polymer composite material based on polyethylene / Alekseev E.I., Zenitova L.A., Yanov V.V. Patent holder FGBOU VO 'KNITU' - avt. 20.06.2022. published 18.11.2022.
40. https://www.inpolimer.ru/polimery/5376/kauchuk-ctoeto-za-material-ego-svoistva-i-primenenie?utm_referer=https%3A%2F%2Fyandex.ru%2F.
41. Rubber seed oil - Wikipedia (turbopages.org).
42. Biodegradable polymers and polymer compositions: Textbook / V.V. Yanov; L.A. Zenitov; V.A. Zenitov. Yanov, L.A. Zenitova; Kazan, KNITU Publishing House, 2021-219 p.

© **В. В. Янов** – доцент кафедры «Технология синтетического каучука» (ТСК), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия; **Л. И. Гатауллина** – студентка Института пищевых производств и биотехнологии технологий гр. 641-12, КНИТУ; **Л. А. Зенитова** – д-р хим. наук, профессор кафедры ТСК, КНИТУ, liubov_zenitova@mail.ru.

© **V. V. Yanov** – Associate Professor, Department of Synthetic Rubber Technology (SRT), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia; **L. I. Gataullina** - Student of the Institute of Food Production and Biotechnology, gr. 641-12, KNRTU; **L. A. Zenitova** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, the SRT department, KNRTU, liubov_zenitova@mail.ru..