
**ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

УДК 541.64:547.458.81

МЕХАНИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И КЕРАТИНА

© 2022 г. Р. С. Смыковская¹, О. П. Кузнецова¹, Т. И. Мединцева¹,
В. Г. Волик², Э. В. Прут^{1*}, А. А. Берлин¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

²Всероссийский научно-исследовательский институт птицеперерабатывающей промышленности – филиал
Федерального научного центра “Всероссийский научно-исследовательский и технологический институт
птицеводства” Российской академии наук, п. Ржавки, Московская обл., Россия

*E-mail: evprut@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 04.08.2021;
после доработки 17.08.2021;
принята в печать 20.08.2021

Исследованы механические и реологические свойства биокomпозитов на основе полиэтилена и кератина, полученных методом высокотемпературной сдвиговой деформации с помощью экструдера-диспергатора и путем механического смешения в пластографе “Brabender”. Установлено, что метод высокотемпературных сдвиговых деформаций позволяет получить материалы с более высокими прочностными свойствами. Изучен процесс биоразложения смесей полиэтилен–кератин с различным содержанием и дисперсностью наполнителя. Найдено, что наиболее интенсивно процесс биоразложения протекает в композициях, полученных с помощью экструдера-диспергатора.

Ключевые слова: полиэтилен, кератин, пластограф “Brabender”, экструдер-диспергатор, механическое смешение, метод высокотемпературной сдвиговой деформации, механические и реологические свойства, биоразложение.

DOI: 10.31857/S0207401X22020121

ВВЕДЕНИЕ

С развитием технологий в мире полимерные материалы находят все большее применение во всех аспектах жизни и промышленности [1, 2]. Однако их стойкость к воздействию различных факторов окружающей среды является одной из причин образования полимерных отходов. Мировой объем последних ежегодно составляет более 100 млн т, а разложение традиционных полимерных материалов протекает в течение десятков лет. В связи с этим переработка вторичных материальных ресурсов на основе пластиков представляет собой важную экологическую и технико-экономическую задачу.

Одним из решений проблемы “полимерного мусора” является создание биоразлагаемых полимерных материалов. Подобные материалы под влиянием факторов окружающей среды способны разлагаться в течение нескольких месяцев после эксплуатации [3, 4].

Новым источником недорогого сырья, которое можно использовать для производства биоразлагаемых полимерных материалов, являются куриные перья, миллионы тонн которых выбра-

сываются ежегодно как биологические отходы. Утилизация отходов птицеводства и переработки птицы приобретает весомое экономическое значение, что, в свою очередь, повышает себестоимость продукции птицеводства.

Куриные перья состоят главным образом из кератина, который относится к семейству фибриллярных белков, механическая прочность которых уступает лишь хитину среди материалов биологического происхождения. Абсолютное количество кератина, производимое в мире, составляет более 5 млн т/год.

В последние годы было проведено значительное число исследований по разработке биокomпозитов на основе полиэтилена (ПЭ) и кератина [5–7]. Использование кератина как наполнителя в составе биокomпозитов позволяет направленно изменять их свойства и создавать новые материалы с комплексом необходимых эксплуатационных характеристик. В общем случае физико-механические свойства дисперсно-наполненных композиций определяются свойствами матричного полимера и наполнителя, взаимодействием между ними, концентрацией и размером частиц наполнителя [8].

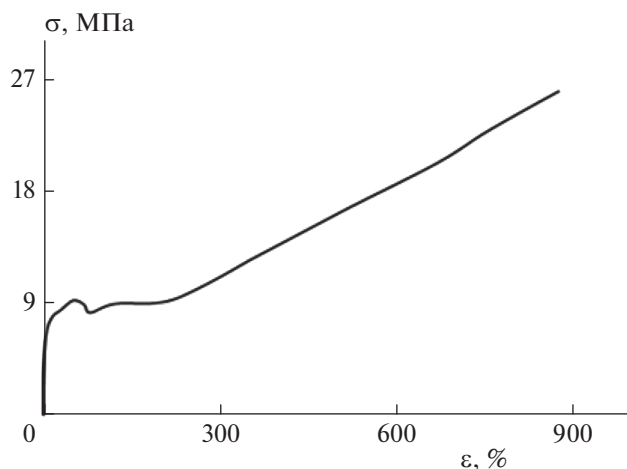


Рис. 1. Диаграмма σ – ε полиэтилена марки ELITE™ 5230GS.

Основным недостатком применения ПЭ является то, что материалы на его основе имеют низкую степень совместимости, т.е. неполное взаимодействие между гидрофобным характером полимера и гидрофильным характером кератина. Низкая межфазная адгезия между компонентами приводит к низким значениям механических параметров биокomпозитов.

В настоящей работе были получены композиционные материалы на основе полиэтилена и кератина методом высокотемпературной сдвиговой деформации (ВТСД) с помощью экструдера-диспергатора и путем механического смешения в пластиграфе “Brabender” (Germany), исследованы их механические и реологические свойства, а также процесс биоразложения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В качестве матрицы был выбран полиэтилен марки ELITE™ 5230GS производства компании Dow (USA) с плотностью $\rho = 0.916$ г/см³, температурой плавления $T_{пл} = 122^\circ\text{C}$, показателем течения расплава, равным 4.0 г/10 мин при $T = 190^\circ\text{C}$ и нагрузке 2.16 кг, а в качестве наполнителя использовали кератин на основе белкового концентрата из куриного пера с различной дисперсностью. Его получали методом водного гидролиза кератина пера при температуре выше 150°C [9]. В работе использовали фракции кератина с размером частиц $0.1 < d < 0.315$ мм и $0.315 < d < 0.4$ мм.

Дисперсный состав кератина был определен ранее двумя способами: методами вибрационного просева и лазерной дифракции [10]. Дисперсный состав является одной из важнейших характеристик порошков, определяющей физико-хи-

мические свойства, технологические качества и область их практического использования. Было показано, что распределение частиц кератина по размерам имеет полимодальный характер и ассиметричную форму.

Получение композитов

Биокomпозиты получали двумя методами: а) путем механического смешения в пластиграфе “Brabender” при температуре 130°C в течение 10 мин со скоростью вращения роторов 100 об/мин; б) методом ВТСД с помощью экструдера-диспергатора путем однократного пропуска при температуре 145°C [11]. Фундаментальные принципы метода ВТСД были разработаны в Институте химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, что нашло свое отражение в многочисленных публикациях в российских и зарубежных журналах. Физический принцип, лежащий в основе этого метода, заключается в том, что энергия, запасенная в материале при приложении давления и повышенных температурах, под воздействием сдвиговой деформации расходуется на образование новой поверхности, причем для этого достаточно создать относительно небольшое сдвиговое усилие. Проведение процесса в этих условиях, благодаря специально подобранным режимам смешения, позволяет получать композиции с высокой однородностью распределения компонентов, обеспечивающей высокие механические характеристики образующегося материала [12]. Содержание кератина в смесях варьировали от 10 до 40 мас. %.

Пленки образцов полимеров и биокomпозитов толщиной 1 мм получали прессованием на лабораторном прессе Carver CH 4386.4010 производства компании CarverInc (USA) при давлении 10 МПа и температуре 190°C в течение 10 мин с последующим охлаждением.

Механические и реологические испытания

Деформационное поведение образцов полимеров и биокomпозитов в виде двусторонних лопаток размером $1 \times 5 \times 35$ мм исследовали с помощью разрывной машины “Instron-3365” (Великобритания). Одноосное растяжение осуществляли при комнатной температуре и скорости перемещения верхнего траверса 50 мм/мин. Из диаграмм деформации определяли модуль упругости E_0 , предел прочности σ_p , относительное удлинение при разрыве ε_p . Напряжение рассчитывали с учетом начального сечения образца. Результаты усредняли по данным для шести образцов. Погрешность измерения E_0 , σ_p не превышала 10%, а ε_p – 20%.

Реологические исследования ПЭ и биокomпозитов проводили на капиллярном вискозиметре ИИРТ-5 при температуре 190°C в режиме посто-

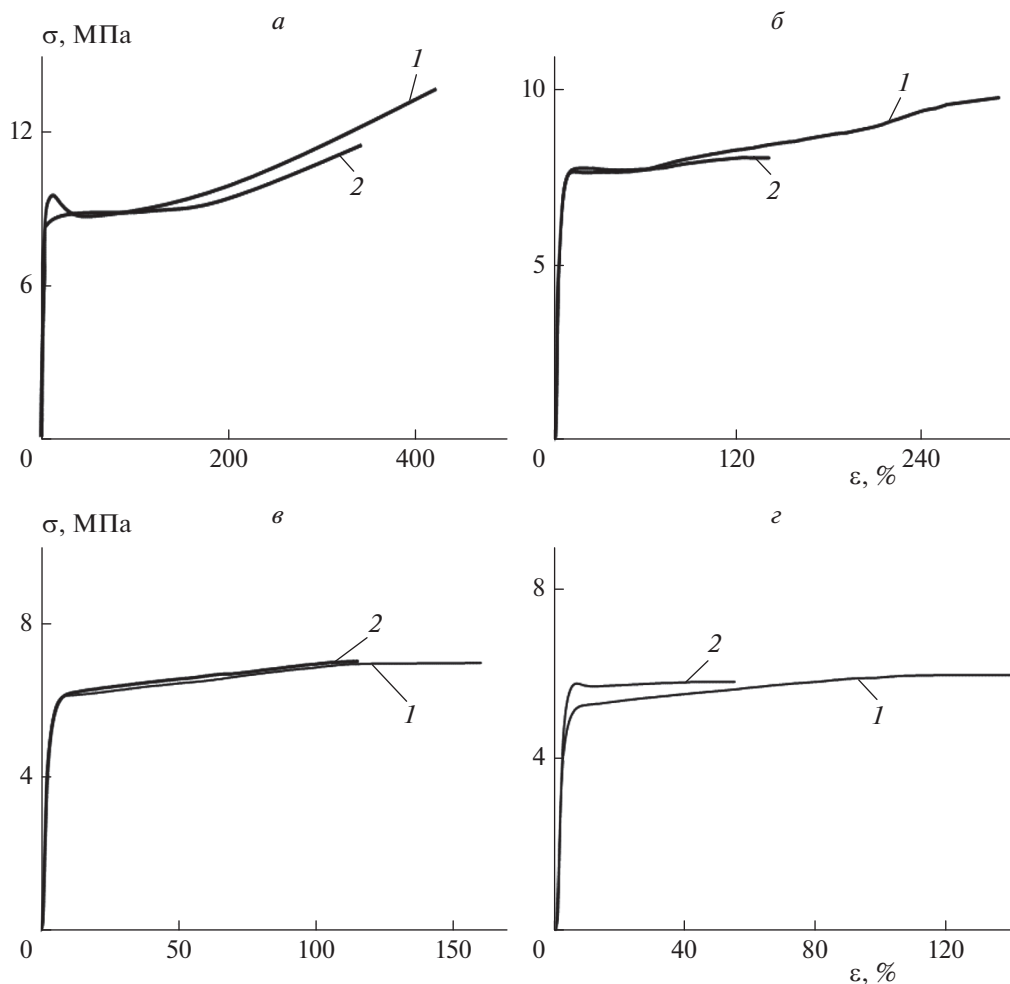


Рис. 2. Диаграммы σ – ϵ биокomпозитов на основе ПЭ и кератина различной дисперсности, полученных в плас­тографе “Brabender”, при соотношении компонентов: 90/10 (а), 80/20 (б), 70/30 (в), 60/40 (г) мас.%; 1 – $0.1 < d < 0.315$ мм, 2 – $0.315 < d < 0.4$ мм.

янной нагрузки. Отношение длины капилляра к его диаметру $l/d = 16$. Для разного состава были получены кривые течения, из которых рассчитывали зависимости эффективной сдвиговой вязкости η от напряжения сдвига τ в диапазоне значений последнего 10^3 – 10^5 Па. Дополнительные эксперименты показали, что в этом случае входовой поправкой можно пренебречь. Результаты экспериментов усредняли по трем измерениям и обрабатывали по общепринятой методике [13, 14]. Погрешность измерений не превышала 5%.

Исследование биодеструкции

Для изучения старения композитов в условиях, моделирующих процессы, происходящие в окружающей среде, исследуемые образцы помещали в контейнеры с влажной почвой с $pH = 6$ – 7 , предназначенной для выращивания растений, и выдерживали в термостате при комнатной температуре. Скорость биодеструкции контролировали

по потере массы образцов, взвешивая их через определенные промежутки времени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Механические свойства

На рис. 1 представлена диаграмма растяжения ПЭ в координатах напряжение (σ) – относительное удлинение (ϵ). Показано, что полиэтилен деформируется с формированием “шейки” при его удлинении на 25–26%, а после удлинения на ~94% напряжение начинает возрастать.

Как видно из рис. 2, диаграммы растяжения биокomпозитов, полученные на плас­тографе “Brabender”, зависят как от дисперсности, так и от содержания наполнителя. Так, при соотношении компонентов ПЭ/кератин 90/10 мас.% на кривой 1 наблюдается слабовыраженная “шейка”, как и на диаграмме матрицы ПЭ, а на кривой 2 – пластичное течение. С увеличением содержания

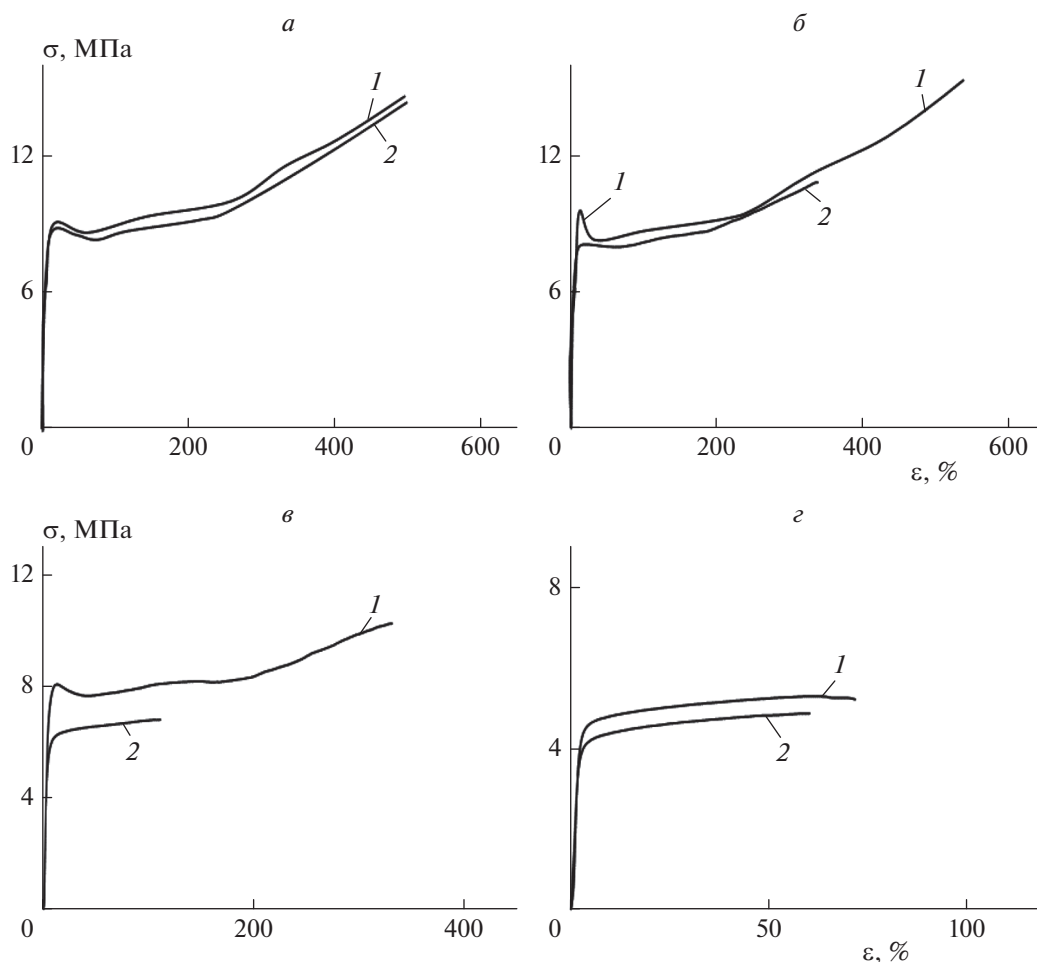


Рис. 3. То же, что и на рис. 2, но для биокomпозитов, полученных с помощью экструдера-диспергатора.

кератина в биокomпозите характер кривых изменяется. Так, для композиций, содержащих 40 мас.% кератина с размером частиц $0.1 < d < 0.315$ мм, характерна пластичная деформация, в то время как аналогичные композиции с большим размером частиц наполнителя ведут себя как хрупкие системы [15, 16]. Это, по всей видимости, обусловлено изменением удельной поверхности межфазной границы при получении композиций с различным размером частиц наполнителя [17]. Для

композиций, полученных с помощью экструдера-диспергатора, наблюдается аналогичный вид диаграмм растяжения (рис. 3).

Найдено, что деформационно-прочностные свойства биокomпозитов (предел прочности σ_p и относительное удлинение при разрыве ϵ_p) при смешении в экструдере-диспергаторе выше, чем при получении их в пластографе “Brabender” (табл. 1). Это, по-видимому, обусловлено более

Таблица 1. Механические характеристики биокomпозитов ПЭ/кератин

Содержание кератина, мас. %	E_0 , МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E_0 , МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %
	0.1 < d < 0.315 мм			0.315 < d < 0.4 мм		
10	283/244	13.6/14.0	420/460	242/224	11.3/14.4	340/440
20	278/244	9.8/15.5	290/500	250/255	8/11.0	140/340
30	234/247	6.9/10.3	160/330	237/257	6.7/7.0	115/110
40	218/252	5.8/5.3	140/250	290/232	5.8/5.0	55/60

Примечание: в числителе приведены значения для смесей, полученных в пластографе “Brabender”, а в знаменателе — в экструдере-диспергаторе.

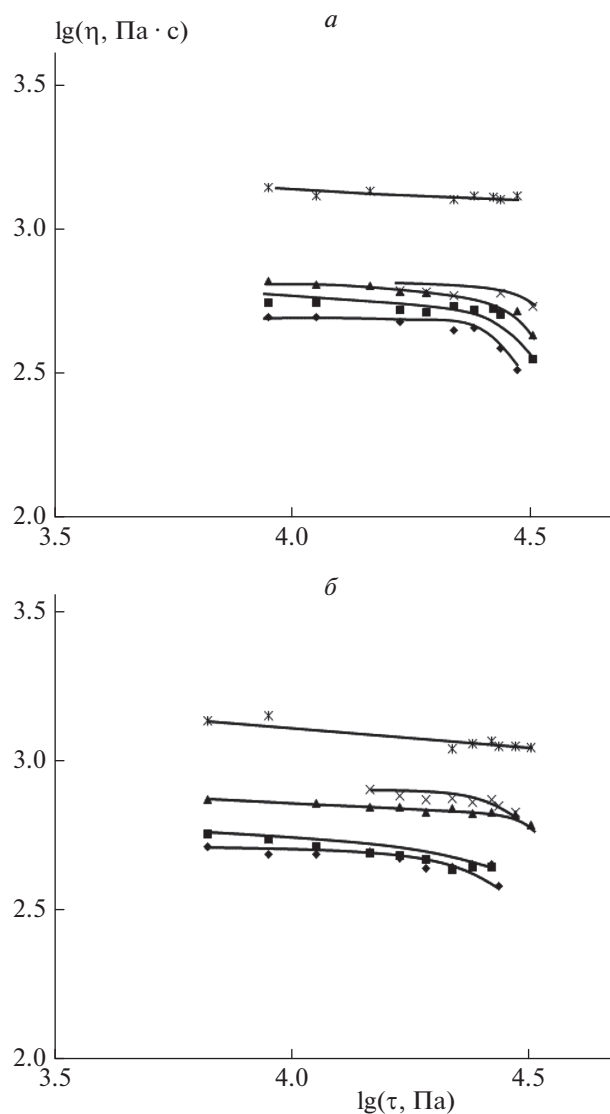


Рис. 4. Зависимости эффективной сдвиговой вязкости η биокomпозитов ПЭ/кератин, полученных в пластографе “Brabender”, с дисперсностью $0.1 < d < 0.315$ мм (а) и $0.315 < d < 0.4$ мм (б) от напряжения сдвига τ при различном соотношении компонентов: $\blacklozenge$ — чистый ПЭ, $\blacksquare$ — 90/10, $\blacktriangle$ — 80/20, $\times$ — 70/30, $*$ — 60/40 мас. %.

равномерным распределением компонентов и высокой межфазной адгезией, характерными для материалов, полученных методом ВТСД [18].

Реологические свойства

При выборе оптимальных условий переработки биокomпозитов большое значение имеет их реологическое поведение. Вязкоупругие параметры гетерогенных материалов определяются размером и деформируемостью дисперсной фазы, и поэтому реологические свойства биокomпо-

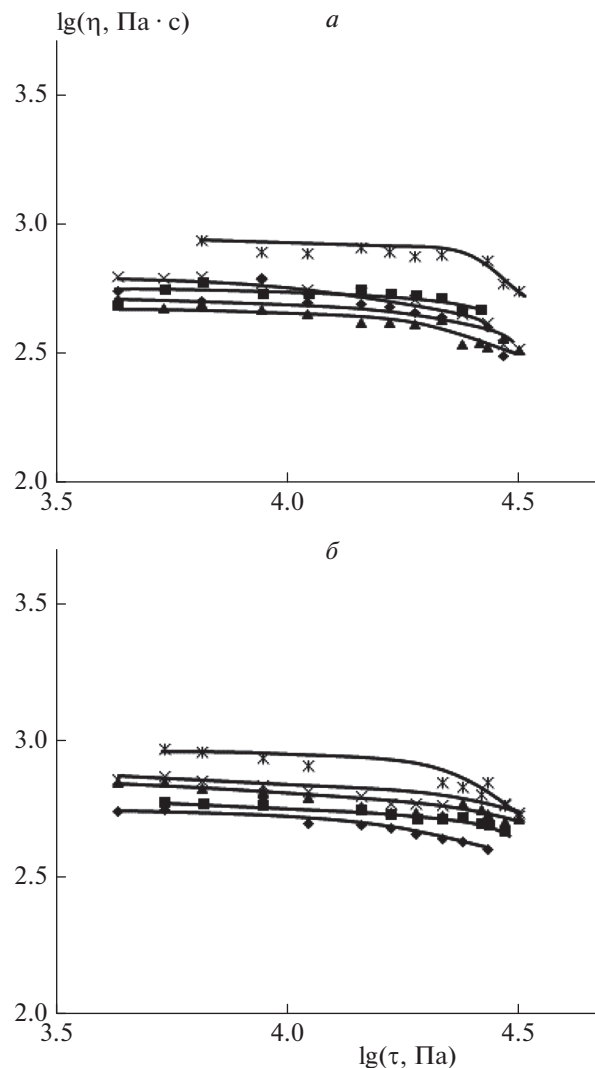


Рис. 5. То же, что и на рис. 4, но для биокomпозитов, полученных с помощью экструдера-диспергатора.

зитов зависят от концентрации частиц наполнителя и его дисперсности.

Реологические исследования показали, что введение наполнителя в ПЭ повышает его вязкость (рис. 4). Установлено, что вязкость ПЭ и смесей ПЭ–кератин, полученных в пластографе “Brabender”, убывает с ростом напряжения сдвига, что характерно для неньютоновского течения. С увеличением содержания наполнителя вязкость биокomпозитов возрастает, при этом зависимость от дисперсности кератина практически не наблюдается.

Вязкость аналогичных по составу композиций, полученных с помощью экструдера-диспергатора, также убывает с увеличением напряжения сдвига. Следует отметить, что и в этом случае она не зависит от дисперсности кератина за исключением смеси, содержащей 20 мас. % кератина с раз-

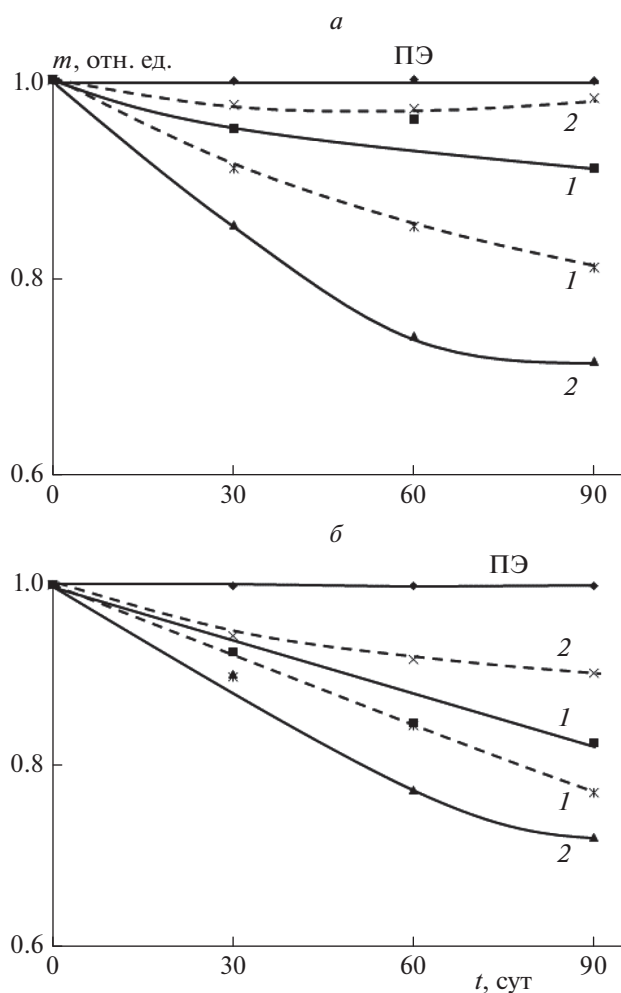


Рис. 6. Зависимость изменения массы образцов m от времени t пребывания их в земле с дисперсностью наполнителя $0.1 < d < 0.315$ мм (а) и $0.315 < d < 0.4$ мм (б) при различных соотношениях компонентов: $\blacklozenge$ — чистый ПЭ, $\blacksquare$ и $\times$ — 70/30, $\blacktriangle$ и $*$ — 60/40 мас.%; номера кривых соответствуют биокompозитам, полученным с помощью пластиографа “Brabender” (1) и экструдера-диспергатора (2).

мером частиц $0.1 < d < 0.315$ мм, вязкость которой сопоставима с вязкостью исходного ПЭ (рис. 5).

Таким образом, определено, что реологические свойства биокompозитов на основе ПЭ и кератина не зависят от метода их получения. При этом вязкость материалов убывает с увеличением напряжения сдвига, практически не зависит от дисперсности кератина и возрастает с увеличением содержания наполнителя.

Биодеструкция композитов

Для исследования процессов старения полимерных композитов была определена скорость биодеструкции по потере массы образцов. Образцы экспонировали в почве в течение 30, 60 и 90 дней.

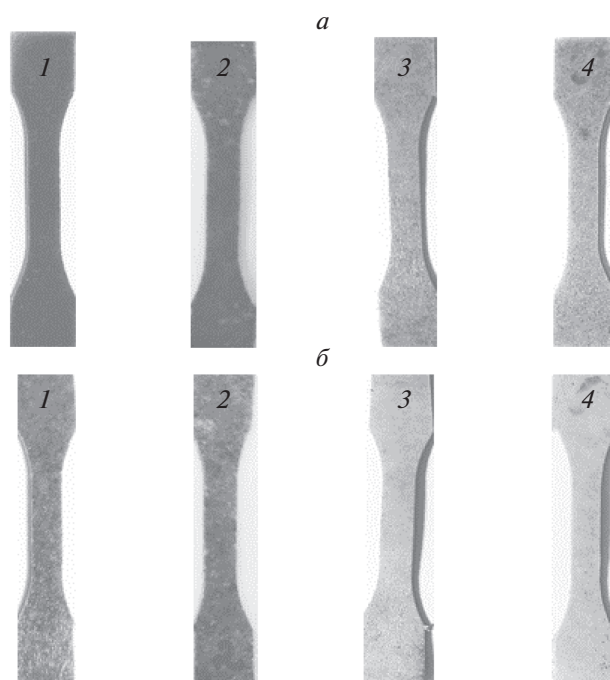


Рис. 7. Фотографии образцов ПЭ/кератин, содержащих 30 (а) и 40 мас.% кератина (б), полученных на экструдере-диспергаторе до (1) и после 30 (2), 60 (3) и 90 (4) дней экспонирования в почве.

Для всех исследованных композиций получены характерные зависимости изменения массы от времени пребывания их в почве. Наблюдается поэтапное снижение массы образцов, связанное с протеканием последовательных процессов набухания и удаления наполнителя до установления, по всей вероятности, равновесной концентрации влаги в системе. Предполагается, что при экспонировании в почве образцов с кератином биодеструкция сопровождается несколькими процессами: водопоглощением, вымыванием и деструкцией.

Для композиций, содержащих 10 и 20 мас.% кератина, независимо от его дисперсности значительной потери массы не наблюдалось. При добавлении в композиции 30 и 40 мас.% наполнителя после экспонирования в почве происходит существенное снижение массы образцов. Представленные на рис. 6 зависимости позволяют определить характер процесса изменения массы образцов до установления равновесия в системе и оценить потенциальную способность материала к биодegradации.

Из рис. 6 видно, что в период экспонирования 30–60 дней образцы больше всего теряют в массе, а процесс биоразложения интенсивней протекает у композиций на основе ПЭ и кератина, полученных с помощью экструдера-диспергатора методом ВТСД, в среднем на 20%.

Образцы, полученные на пластографе “Bra-bender” после их экспонирования в почве, даже на 90-е сутки визуально ничем не отличались от исходных, тогда как образцы, полученные с помощью экструдера-диспергатора методом ВТСД (рис. 7), утрачивали характерный для смесей с кератином коричневый оттенок, истончались и покрывались микроскопическими порами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разработка биокмполитов на основе полиэтилена и кератина, представляет собой перспективное направление по созданию новых материалов с комплексом необходимых эксплуатационных характеристик. Использование метода высокотемпературных сдвиговых деформаций позволяет получить биокмполиты с более высокими прочностными свойствами по сравнению с материалами, полученными путем механического смешения. Реологическое поведение биокмполитов на основе ПЭ и кератина не зависит от способа их получения. Установлено, что наличие биodeградируемого компонента в системе и увеличение пористости материала в водной среде позволяет сделать вывод о потенциальной возможности к биodeградации композитов на основе ПЭ и кератина под воздействием почвенной микробиоты.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-33-90240.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попов А.А., Зыкова А.К., Масталыгина Е.Е. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 6. С. 71.
2. Перова А.Н., Бревнов П.Н., Усачёв С.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 49.
3. Prut E.V., Kuznetsova O.P., Solomatin D.V. // Additives in Polymers: Analysis and Applications / Eds. Berlin A.A., Rogovina S.Z., Zaikov G.E. Waretown: Apple Acad. Press, 2016. Ch. 5. P. 123.
4. Rubber Recycling / Eds. De S.K., Isayev A.I., Khait K. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2005.
5. Barone J.R. // Composites Part A. 2005. V. 36. P. 1518.
6. Barone J.R., Schmidt W.F. // Compos. Sci. Technol. 2005. V. 65. P. 173.
7. Barone J.R., Schmid W.F., Liebner C.F.E. // Compos. Sci. Technol. 2005. V. 65. P. 683.
8. Смыковская Р.С., Кузнецова О.П., Волик В.Г., Прут Э.В. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 72.
9. Волик В.Г., Исмаилова Д.Ю., Ерохина О.Н. и др. // Птицы и птицепродукты. 2011. № 3. С. 16.
10. Прут Э.В., Смыковская Р.С., Кузнецова О.П. и др. // Докл. АН. 2017. Т. 473. С. 317.
11. Prut E.V., Zelenetskii A.N. // Rus. Chem. Rev. 2001. V. 70. P. 65.
12. Ениколопов Н.С. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 3. С. 586.
13. Прут Э.В., Мединцева Т.И., Кузнецова О.П. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 9. С. 47.
14. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. СПб.: Профессия, 2009.
15. Роговина С.З., Алексанян К.В., Владимиров Л.В. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38 № 9. С. 38.
16. Прут Э.В., Жорина Л.А., Кузнецова О.П. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 4. С. 91.
17. Соломатин Д.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ФГБУН ИХФ РАН, 2013.
18. Василенко А.Ю. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ РАН, 2010.