

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА  
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 541.64:547.458.81

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА БИОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ  
КЕРАТИНА И ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2020 г. Р. С. Смыковская<sup>1</sup>, О. П. Кузнецова<sup>1</sup>, В. Г. Волик<sup>2</sup>, Э. В. Прут<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт птицеперерабатывающей промышленности филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения 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 01.04.2019;

после доработки 02.09.2019;

принята в печать 20.09.2019

Разработаны новые композиты на основе кератина и сэвилена (сополимера этилена и винилацетата). Исследованы их механические, реологические свойства и процесс биоразложения. Проведено сравнение характеристик этих материалов и композитов на основе полиэтилена и кератина с целью изучения межфазных взаимодействий. Выявлено различие в их механических свойствах. Показано, что биоразложение лучше протекает в композитах на основе сэвилена, так как в его составе присутствуют реакционные группы, в отличие от полиэтилена.

*Ключевые слова:* сэвилен, полиэтилен, кератин, механические свойства, реологические свойства, биоразложение, межфазные взаимодействия, реакционные группы.

DOI: 10.31857/S0207401X20050106

## ВВЕДЕНИЕ

В связи с экологическими проблемами и ограниченностью нефтяных запасов разработка экологически безопасных полимерных материалов является весьма актуальной задачей. Повышенные требования к полимерным материалам и расширение областей их применения создают перспективные предпосылки для создания биокomпозиционных материалов.

Полимерные биокomпозиты состоят из двух фаз – это матрица и дисперсные наполнители. Свойства наполненных композитов зависят от следующих факторов: состава композита и морфологии; типа и содержания наполнителя; физической границы и межфазной границы между матрицей и наполнителем; метода и условий переработки [1].

Куриные перья, миллионы тонн которых выбрасываются ежегодно как биологические отходы, представляют собой новый источник недорогого сырья, которое можно использовать для производства биоразлагаемых полимерных материалов. Они состоят главным образом из кератина, который представляет собой семейство фибриллярных белков. Среди материалов биологического происхождения механическая прочность кератина уступает лишь хитину. Абсолютное количество

кератина, производимое в мире, составляет более 5 млн т/г.

В последние годы было проведено значительное число исследований по разработке композитов на основе кератина и полиолефиновых матриц, в частности на основе полиэтилена (ПЭ) [2–6]. Основным недостатком применения полиолефинов является то, что композиты имеют низкую степень совместимости, неполное взаимодействие между гидрофобной полимерной матрицей и гидрофильным бионаполнителем. Низкая межфазная адгезия между компонентами приводит к низким значениям механических и термических параметров композитов. Таким образом, свойства композитов определяются либо матрицей, либо границей раздела фаз.

Сочетание полимерных матриц с наполнителями позволяет получать материалы с совершенно новыми технологическими и эксплуатационными свойствами. Поэтому для целенаправленного и научно-обоснованного создания композитов с заданными свойствами необходимо знать характеристики полимерных матриц и наполнителей.

В ИХФ РАН были разработаны новые композиты на основе полиэтилена марки ELITE™ 5230G (компания Dow, США) и наполнителей (кератина различной дисперсности [7] и гидроли-

затов кератина [8]). Было исследовано влияние содержания наполнителей в биокompозитах на механические, реологические и биоразлагаемые свойства.

В настоящей работе с целью повышения межфазного взаимодействия были исследованы механические, реологические свойства и процесс биоразложения композитов на основе кератина и сэвилена (сополимер этилена и винилацетата), последний из которых имеет высокую прочность, низкую плотность и обладает повышенной адгезией к различным материалам [9].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы*

Для приготовления композитов в качестве матрицы использовали сэвилен марки 12508-150 (СЭВА-28) с содержанием винилацетатных групп 28%, плотностью  $0.950 \text{ г/см}^3$ , температурой плавления  $130^\circ\text{C}$ , показателем текучести расплава  $6.0 \text{ г/10 мин}$ , определенным при температуре  $T = 190^\circ\text{C}$  и нагрузке  $2.16 \text{ кг}$ , а в качестве наполнителя – кератин на основе белкового концентрата из куриного пера.

### *Получение композитов*

Выбор сэвилена в качестве матрицы позволил проводить смешение при температуре  $130^\circ\text{C}$ . Композиты СЭВА-28/кератин получали в смесителе закрытого типа Plastograph® ЕС (компания Brabender, Германия) в течение 10 мин при скорости вращения роторов 100 об/мин. Содержание кератина в смесях изменяли от 10 до 40 мас.%. Пленки образцов полимеров и композиций на их основе толщиной 1 мм получали прессованием на лабораторном прессе Carver CH 4386.4010 (фирма Carver Inc., США) при давлении 10 МПа и температуре  $190^\circ\text{C}$  в течение 10 мин с последующим охлаждением.

### *Механические и реологические испытания*

Деформационное поведение образцов матриц и композитов в виде двусторонних лопаток размером  $1 \times 5 \times 35 \text{ мм}$  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  $\sigma_p$ , относительное удлинение при разрыве  $\epsilon_p$ . Результаты усредняли по данным для шести образцов. Погрешность измерения модуля упругости и предела прочности не превышала 5%, а погрешность удлинения при разрыве – 10%. Реологические измерения проводили в режиме

постоянной нагрузки при  $190^\circ\text{C}$  на капиллярном микровискозиметре, сконструированном на базе ИИРТ-5 [10].

Были получены зависимости эффективной сдвиговой вязкости  $\eta$  от напряжения сдвига в диапазоне изменения последнего  $\tau$  от  $10^3$  до  $10^5 \text{ Па}$  для исходных полимеров и композитов на их основе при течении через капилляр с отношением длины к диаметру  $l/d = 16$ . Дополнительные эксперименты показали, что в этом случае входовой поправкой можно пренебречь. Результаты экспериментов усредняли по трем измерениям и обрабатывали по общепринятой методике. 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 ( $\text{pH} = 6-7$ ), 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

Дисперсный состав – одна из важнейших характеристик измельченных материалов, определяющая их физико-химические свойства, технологические качества и область практического использования. Поэтому дисперсный состав кератина был определен ранее двумя способами: методами вибрационного просева и лазерной дифракции [7, 11]. Было показано, что распределение частиц кератина по размерам имеет полимодальный характер и ассиметричную форму.

### *Механические свойства*

Деформационное поведение наполненных полимерных систем в значительной степени определяется формой и размером включений, их взаимным расположением в пространстве, морфологией полимерной матрицы [12]. В композитах на основе пластичных полимеров, деформирующихся с образованием “шейки”, по мере роста степени наполнения характер растяжения изменяется. В зависимости от свойств матрицы осуществляется либо переход от деформирования с образованием и ростом “шейки” к однородному пластичному растяжению (пластично-пластичный переход), либо переход к хрупкому разрыву (пластично-хрупкий переход) [13].

В статье [11] показано, что вид диаграмм растяжения в координатах напряжение  $\sigma$  – относительное удлинение ( $\epsilon$ ) зависит от дисперсного со-

става кератина и его содержания в композите. При небольшом наполнении кривые деформации композитов ПЭ/кератин практически не зависят от размера частиц кератина. С увеличением содержания наполнителя в смеси вид диаграмм  $\sigma$ – $\epsilon$  изменяется. Так, для композиций, содержащих 40 и 50 мас.% кератина с размером частиц  $0.1 < d < 0.315$  мм, характерна пластичная деформация, в то время как аналогичные композиции с размером частиц наполнителя  $0.4 < d < 0.63$  мм ведут себя как хрупкие системы при формировании “шейки”.

Найдено, что введение кератина в матрицу приводит к росту модуля упругости независимо от размера частиц наполнителя. При этом предельные значения прочности и удлинения при разрыве снижаются. Определено, что удлинение при разрыве зависит от дисперсности кератина.

Достаточно хорошо известно, что для сэвилена характерно макрооднородное деформирование, и напряжение монотонно возрастает с ростом деформации [14]. На рис. 1 приведены диаграммы растяжения в координатах  $\sigma$ – $\epsilon$  для композитов СЭВА-28/кератин при различной дисперсности последнего. На рис. 1а представлены диаграммы растяжения для композитов, содержащих 10 мас.% кератина. Видно, что кривые деформации не зависят от размера его частиц. Установлено, что они совпадают с кривыми деформации исходного СЭВА-28. Аналогичная картина наблюдается и при введении 20 мас.% наполнителя.

При дальнейшем увеличении содержания наполнителя до 40 мас.% и более, композиты на основе кератина с размером частиц  $0.1 < d < 0.315$  мм, деформируются с образованием “шейки” (рис. 1б, кривая 2). При этом удлинение этого композита при разрыве уменьшается по сравнению с  $\epsilon_p$  композита, содержащего 10 мас.% наполнителя (табл. 1). Композиты СЭВА-28/кератин состава 70/30 и выше с большим размером частиц наполнителя деформируются однородно, т.е. напряжение в них монотонно возрастает по мере роста деформации и на диаграммах отсутствует “шейка”.

Данные по концентрационным зависимостям начального модуля  $E_0$ , предела прочности  $\sigma_p$  и удлинения при разрыве  $\epsilon_p$  композитов на основе СЭВА-28 и кератина приведены в табл. 1. Видно, что величина модуля упругости  $E_0$  композитов больше чем  $E_0$  матрицы примерно в 1.5 раза. Такое увеличение указывает на взаимодействие между компонентами. Предел прочности и удлинение при разрыве композитов СЭВА-28/кератин уменьшаются по сравнению с  $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$  матрицы.

Таким образом, как следует из анализа экспериментальных данных, вид диаграмм композитов на основе исходного СЭВА-28 и кератина зависит от дисперсности последнего при больших содер-

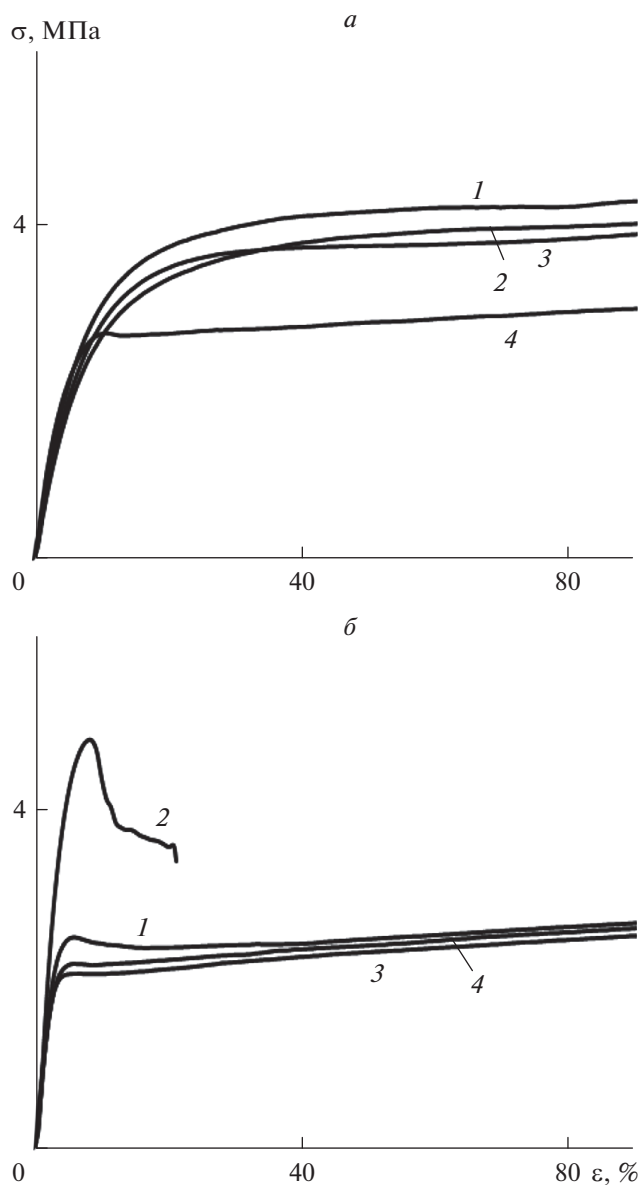


Рис. 1. Диаграммы растяжения образцов композита СЭВА-28/кератин составов 90/10 (а) и 60/40 (б) для различных размеров частиц наполнителя: 1 – не фракционированный образец, 2 –  $0.1 < d < 0.315$  мм, 3 –  $0.315 < d < 0.4$  мм, 4 –  $0.4 < d < 0.63$  мм.

жения наполнителя и не изменяется при малых его содержаниях.

### Реологические свойства

Реологические свойства расплавов наполненных композитов являются определяющим фактором при выборе оптимальных условий переработки [15]. Изучение влияния наполнителя на вязкостные характеристики полимеров – довольно сложная задача, так как они очень чувствительны к структурным превращениям. В работах [15–17]

Таблица 1. Зависимость начального модуля  $E_0$ , предела прочности  $\sigma_p$  и удлинения при разрыве  $\epsilon_p$  композитов СЭВА-28/кератин и ПЭ/кератин

Содержание кератина, мас. ч.	Дисперсность частиц наполнителя, мм	СЭВА-28/кератин			ПЭ/кератин		
		$E_0$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	$E_0$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %
исходные образцы	—	31	15.4	840	170	26.2	875
10	0.100–0.315	47	7.3	480	283	13.6	420
	0.315–0.400	47	5.7	430	242	11.3	340
	0.400–0.630	43	5.5	400	251	10.8	320
20	0.100–0.315	67	5.4	330	278	9.8	290
	0.315–0.400	59	4.7	350	250	8.0	140
	0.400–0.630	55	4.3	290	251	8.0	135
30	0.100–0.315	89	4.1	350	234	6.9	160
	0.315–0.400	87	3.2	140	237	6.7	115
	0.400–0.630	78	2.9	140	276	6.9	80
40	0.100–0.315	127	3.4	210	218	5.8	140
	0.315–0.400	84	2.7	190	290	5.8	55
	0.400–0.630	89	2.7	140	223	4.5	20
10	не фракционированные композиты	51	6.8	430	242	11.5	310
20		55	4.1	210	269	9.1	190
30		73	4.0	230	283	7.3	90
40		70	3.0	170	270	6.3	40

показано, что реологические свойства дисперсно-наполненных композитов зависят от концентрации частиц наполнителя, размера и деформируемости дисперсной фазы.

На рис. 2а представлены зависимости эффективной сдвиговой вязкости от напряжения сдвига для композитов СЭВА-28/кератин с размером частиц наполнителя  $0.315 < d < 0.4$  мм при различном соотношении компонентов. Видно, что вязкость расплавов полимера и его композитов монотонно убывает с увеличением напряжения сдвига, что характерно для неньютоновского течения. При этом наклон линейных зависимостей практически не изменяется при введении 10 и 20 мас.% кератина и уменьшается при его содержании 30 и 40 мас.%. С увеличением напряжения сдвига наблюдается резкое падение кривых зависимости  $\lg \eta$  от  $\lg t$ . При этом с ростом содержания кератина наблюдается большее отклонение этих кривых от ньютоновского течения. Можно предположить, что реологическое поведение композитов существенно зависит от агломерации частиц наполнителя.

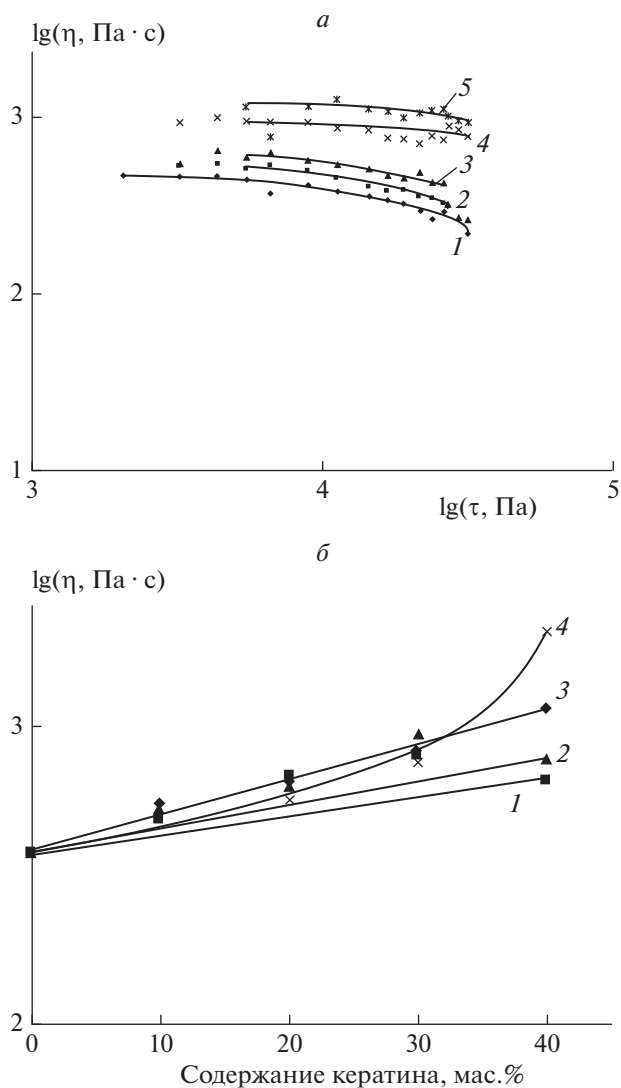
С увеличением содержания кератина в смеси эффективная сдвиговая вязкость композиции СЭВА-28/кератин линейно возрастает. Найдено,

что при малом содержании наполнителя вязкость композита не зависит от дисперсности кератина. В то же время с увеличением содержания наполнителя наблюдается зависимость вязкости от дисперсности. Следует отметить, что наклон кривых зависимости  $\lg \eta$  от  $\phi$ , где  $\phi$  – объемная доля кератина, не зависит от величины напряжения сдвига (рис. 2б).

#### Биодеструкция композитов в земле

Для исследования процессов старения полимерных композитов была определена скорость биодеструкции по потере массы образцов. Полученные кинетические кривые, представленные на рис. 3, позволяют определить характер процесса изменения массы образцов с размером частиц наполнителя  $0.315 < d < 0.4$  мм для различных составов композита СЭВА-28/кератин до установления равновесия в системе и оценить потенциальную способность материала к биодegradации.

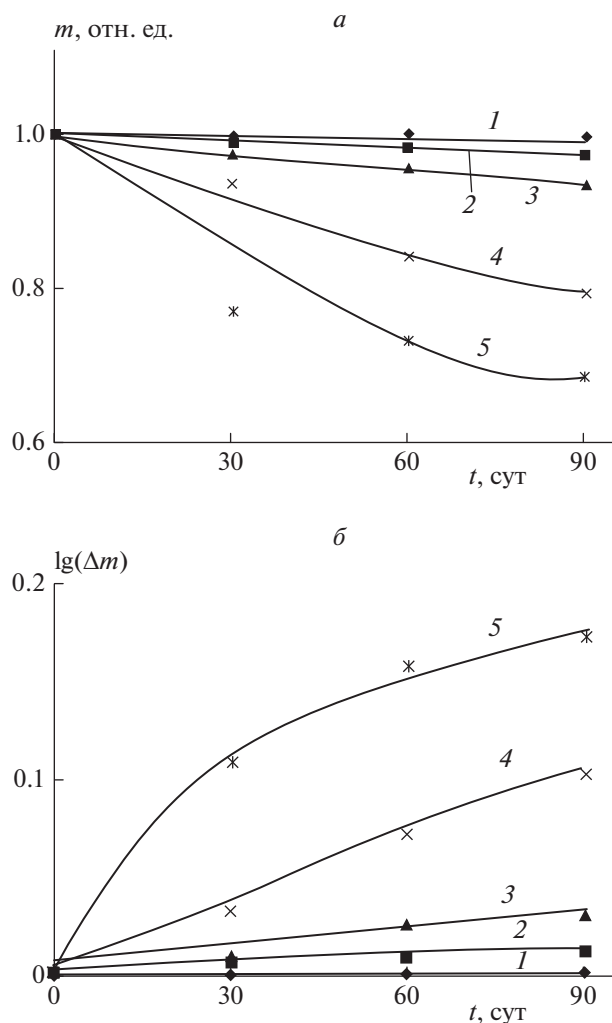
Для всех исследованных композитов получены характерные зависимости изменения массы образцов от времени пребывания их в земле. Наблюдается поэтапное изменение массы образцов, связанное с протеканием последовательных про-



**Рис. 2.** Зависимости эффективной сдвиговой вязкости  $\eta$  образцов композита СЭВА-28/кератин с размером частиц наполнителя  $0.315 < d < 0.4$  мм от напряжения сдвига  $\tau$  (а) при различном соотношении компонентов: 1 – СЭВА-28, 2 – 90/10, 3 – 80/20, 4 – 70/30, 5 – 60/40, и содержания кератина (б) при напряжении сдвига  $\lg \tau = 3.82$  Па и различных размерах частиц наполнителя:  $\blacklozenge$  – нефракционированный кератин,  $\blacksquare$  – 0.4–0.63 мм,  $\blacktriangle$  – 0.315–0.4 мм,  $\times$  – 0.1–0.315 мм.

цессов набухания и удаления наполнителя до установления, по всей вероятности, равновесной концентрации влаги в системе. Аналогичные зависимости получены также и для композита ПЭ/кератин. Таким образом, наличие биodeградируемого компонента в системе и увеличение пористости материала в водной среде позволяют сделать вывод о потенциальной способности к биоразлагаемости композитов СЭВА-28/кератин и ПЭ/кератин [18].

Следует отметить, что скорость биодеструкции композита СЭВА-28/кератин приблизительно



**Рис. 3.** Зависимость изменения массы  $m$  (а) и логарифма массы  $\lg \Delta m$  (б) образцов композита СЭВА-28/кератин от времени пребывания в земле  $t$  с размером частиц наполнителя  $0.315 < d < 0.4$  мм при различных соотношениях компонентов: 1 – 100/0, 2 – 90/10, 3 – 80/20, 4 – 70/30 и 5 – 60/40.

но в 2 раза выше, чем композита ПЭ/кератин. Данный результат, видимо, обусловлен сетчатой структурой сэвилена [1, 9, 12, 19].

Присутствие заместителей в полимерной цепи часто способствует повышению скорости биодеструкции, зависящей также от степени замещения цепи и длины ее участков между функциональными группами, гибкости макромолекул и т.д. Известно, что структура частичнокристаллических и кристаллических полимеров ограничивает их набухание в воде и препятствует прониканию влаги в полимерную матрицу. Это затрудняет воздействие микроорганизмов не только на главную углеродную цепь полимера, но и на биоразрушаемые участки цепи. Кроме того, аморфная часть поли-

мера всегда менее устойчива к биодеструкции, чем кристаллическая [1, 12, 15, 19].

### ВЫВОДЫ

Разработаны новые композиты на основе кератина и термопластичных полимеров (полиэтилена и сэвилена).

Проведен сравнительный анализ свойств композитов СЭВА/кератин и ПЭ/кератин с целью изучения межфазных взаимодействий.

Показано, что для композитов СЭВА/кератин дисперсность наполнителя влияет на механические свойства при больших наполнениях и не зависит при малых.

Реологические свойства композитов на основе СЭВА/кератин и ПЭ/кератин аналогичны, но скорость биодеструкции выше в 2 раза у композитов СЭВА/кератин, вследствие присутствия у сэвилена реакционных групп.

Работа выполнена в рамках госзадания (№ госрегистрации: АААА-А17-117040610309-0).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимерные смеси. Т. II: Функциональные свойства. / Под ред. Пола Д.Р., Бакнелла К.Б. СПб.: Научные основы и технологии, 2009.
2. Barone J.R. // Composites Part A. 2005. V. 36. P. 1518.
3. Barone J.R., Schmidt W.F. // Compos. Sci. Technol. 2005. V. 65. P. 173.
4. Barone J.R., Schmidt W.F., Liebner C.F.E. // Ibid. P. 683.
5. Huda S., Yang Y. // J. Polym. Environ. 2009. V. 17. P. 131.
6. Spiridon I., Paduraru O.M., Rudowski M. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. V. 51. P. 7279.
7. Прут Э.В., Смыковская Р.С., Кузнецова О.П. и др. // Докл. АН. 2017. Т. 473. № 3. С. 317.
8. Прут Э.В., Жорина Л.А., Кузнецова О.П. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 4. С. 91.
9. Чалых А.Е., Степаненко В.Ю., Щербина А.А. и др. // Клеи. Герметики. Технология. 2008. № 7. С. 2.
10. Древаль В.Е., Хайретдинов Ф.Н., Литвинов И.А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1995. Т. 37. № 1. С. 79.
11. Прут Э.В., Смыковская Р.С., Кузнецова О.П. и др. // Вестн. Тверского ГУ. Серия: Химия. 2017. № 2. С. 39.
12. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979.
13. Bazhenov S.L. Plastics Additives. London—N.Y.—Madras: Chapman & Hall, 1998. P. 252.
14. Prut E.V., Zhorina L.A., Kompaniets L.V. et al. // Polimery. 2017. V. 62. № 7—8. P. 548.
15. Лунатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977.
16. Малкин Ф.Я., Исаев А.И. Реология: концепция, методы, приложения. СПб.: Профессия, 2007.
17. Shenoy A.V. Rheology of Filled Polymer Systems. N.Y.: Kluwer Acad. Publ., 1999.
18. Смыковская Р.С., Кузнецова О.П., Прут Э.В. // Сб. тез. докл. VII науч. молодежной шк.-конф. "Химия, физика, биология: пути интеграции". М.: СМУ ИХФ РАН, 2019. С. 67.
19. Щербина А.А., Чалых А.Е., Гладких Ю.Ю. Клеи. // Герметики. Технология. 2015. № 3. С. 27.