

Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2017. № 2. С. 39–44

УДК 541.64:539.3

## БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И КЕРАТИНА

Э.В. Прут<sup>1</sup>, Р.С. Смыковская<sup>1</sup>, О.П. Кузнецова<sup>1</sup>, Д.В. Соломатин<sup>1</sup>,  
Ю.И. Дерябина<sup>2</sup>, Е.П. Исакова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ИХФ РАН, г. Москва, <sup>2</sup>ФИЦ ФОБ РАН, г. Москва

Исследовано влияние дисперсности и содержания кератина на механические свойства композитов. Дисперсность кератина изучена методами вибрационного просева и лазерной дифракции. Показано, что введение кератина приводит к росту модуля упругости и снижению предельной прочности и удлинения при разрыве получаемых композиций. Установлено, что удлинение при разрыве зависит от дисперсности кератина, причем наибольшие показатели наблюдаются у композиций, содержащих кератин с меньшим размером частиц. Показано, что исследуемые композиции подвержены воздействию плесневых грибов, т.е. обладают способностью к биодеструкции.

**Ключевые слова:** кератин, полиэтилен, механические свойства, грибоустойкость, биоразлагаемые композиты.

В настоящее время вопрос эффективного использования промышленных отходов различного происхождения представляет собой важную экономическую и экологическую проблему. Применение таких отходов в качестве одного из компонентов при создании новых материалов является одним из перспективных методов решения этой задачи. Куриные перья, миллионы тонн которых выбрасываются ежегодно как биологические отходы, представляют собой новый, мало изученный источник недорого сырья, используемого для производства биоразлагаемых полимерных материалов [1]. Куриные перья состоят главным образом из жесткого белка кератина. Кератины – семейство фибриллярных белков, обладающих механической прочностью, которая среди материалов биологического происхождения уступает лишь хитину. Механические свойства пера превосходят другие биопродукты, например, модифицированный крахмал или белки растений [1; 2]. Введение кератина в состав композита в качестве наполнителя приводит к уменьшению веса получаемых изделий, а также увеличивает модуль упругости [3].

Целью работы являлось получение и исследование свойств композиционных материалов на основе полиэтилена и кератина.

### Экспериментальная часть

Для получения композитов использовали полиэтилен (ПЭ) марки ELITE™ 5230G (Dow, USA), плотность  $\rho = 0,916 \text{ г/см}^3$ ; температура плавления  $T_{\text{пл}} = 122 \text{ }^\circ\text{C}$ ; показатель течения расплава (ПТР) = 4,0 г/10 мин при температуре  $T = 190 \text{ }^\circ\text{C}$  и нагрузке 2,16 кг и кератин различной дисперсности на основе белкового концентрата из куриного пера [4].

Дисперсность кератина исследовали методами вибрационного просева и лазерной дифракции, которая проводилась в жидкой среде на анализаторе размеров частиц Fritsch Analysette 22 Microtec plus particle size analyzer (Germany) («Fritsch», Германия), разрешающая способность которого лежит в диапазоне 0.08–2000 мкм.

Композиты ПЭ/кератин получали на лабораторном смесителе типа «Brabender» при температуре 130 °С и скорости вращения ротора 100 об/мин в течение 10 мин. Содержание кератина в композитах варьировали от 10 до 50 масс. ч.

Для определения механических характеристик композитов были отпрессованы пластины толщиной 1 мм при температуре 190 °С и давлении 10 МПа в течение 15 мин с последующим охлаждением под давлением со скоростью 15 °С/мин.

Механические испытания проводили на разрывной машине «Инстрон-1122» в режиме растяжения при постоянной скорости перемещения верхнего траверса 50 мм/мин и комнатной температуре.

Стойкость смесей к воздействию плесневых грибов определяли согласно ГОСТ 9.049-91. Испытания проводили путем выдерживания образцов, зараженных спорами грибов, в суспензии минеральных солей с последующей оценкой грибостойкости по степени развития плесневых грибов. Концентрация спор различных видов грибов в используемой для испытаний суспензии составляла 1–2 млн/см<sup>3</sup>. В работе были использованы грибы из Всероссийской коллекции микроорганизмов.

### Результаты и их обсуждение

#### *Определение дисперсного состава кератина*

Дисперсный состав является одной из важнейших характеристик измельченных материалов, определяющей их физико-химические свойства, технологические качества и область практического использования. Поэтому дисперсный состав кератина был определен двумя способами: методами вибрационного просева (рис. 1) и лазерной дифракции (рис. 2).

Из рис. 1 видно, что размер частиц кератина изменяется от 0.1 мм до 1.0 мм. При этом с увеличением размера частиц растет и их содержание.

Изучение дисперсного состава кератина методом лазерной дифракции показало, что распределение частиц по размерам имеет полимодальный характер и асимметричную форму (рис. 2).

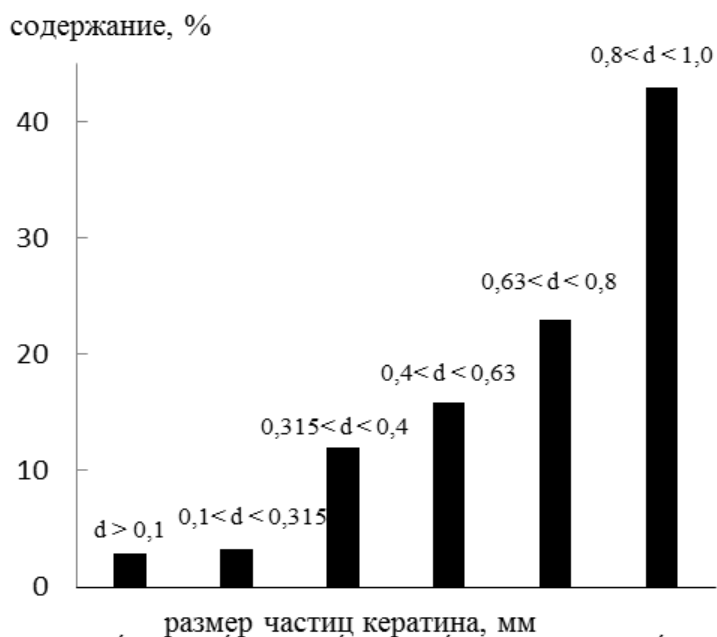


Рис. 1. Дисперсный состав кератина, полученный методом вибрационного рассева

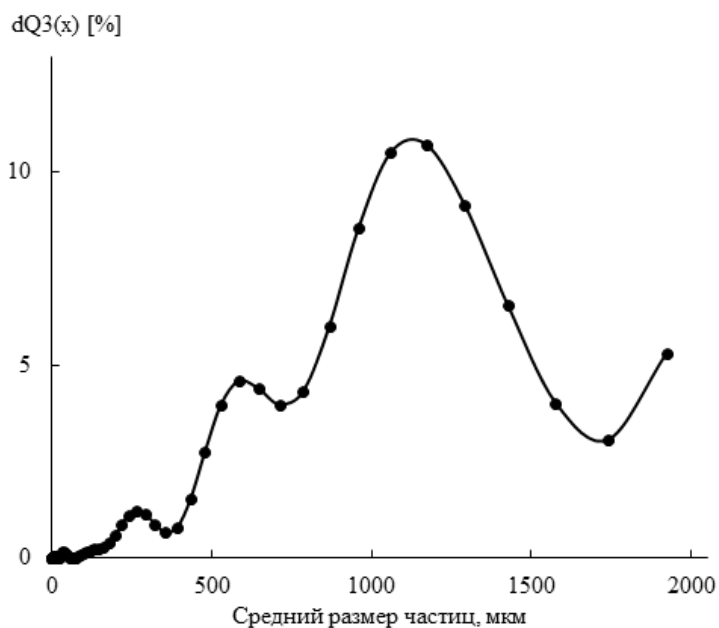


Рис. 2. Дисперсный состав кератина, полученный методом лазерной дифракции

#### Механические свойства композиций ПЭ/кератин

Механические свойства композитов ПЭ/кератин были исследованы для смесей, содержащих от 10 до 50 масс. ч. кератина.

Установлено, что вид диаграмм напряжение–удлинение ( $\sigma$ – $\epsilon$ ) зависит от содержания кератина в композите и его дисперсности. При небольшом наполнении кривые деформации композитов ПЭ/кератин практически не зависят от размера частиц кератина. С увеличением содержания наполнителя в смеси вид диаграмм  $\sigma$ – $\epsilon$  меняется. Так для композиций, содержащих 40 и 50 масс. ч. 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».

Показано, 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 (рис. 3). Следовательно, зависимость механических свойств от дисперсности кератина требует дальнейших исследований и более тщательного анализа погрешностей.

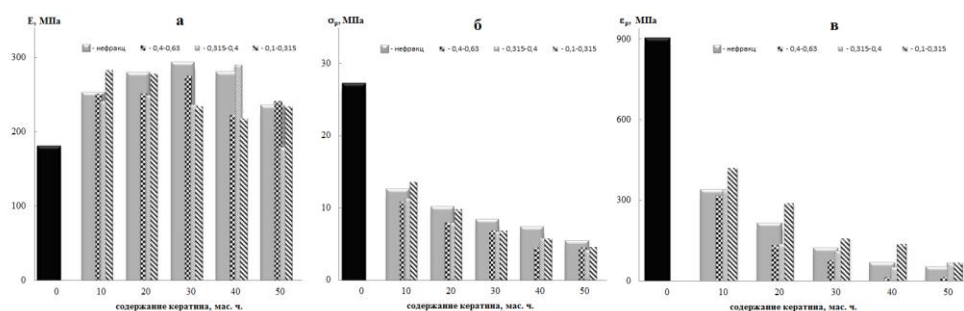


Рис. 3. Зависимость модуля упругости (а), предела прочности (б) и удлинения при разрыве (в) от содержания кератина в композите и его дисперсности

#### Биоразлагаемость композитов ПЭ/кератин

Для исследования процессов биоразложения полимерных композитов в работе была определена стойкость смесей к воздействию плесневых грибов. Оптические фотографии материалов, полученные при 40-кратном увеличении на микроскопе Micros Daisy MC10 (Австрия), представлены на рис. 4.

Показано, что исходный ПЭ (рис. 4а) не подвергается глубокой деградации плесневыми грибами. Прорастания гиф мицелия грибов в толще полимера не наблюдается. При этом кератин подвергается успешной биодegradации плесневыми грибами (рис. 4г). Наблюдается глубокое прорастание мицелия грибов в толщу материала.

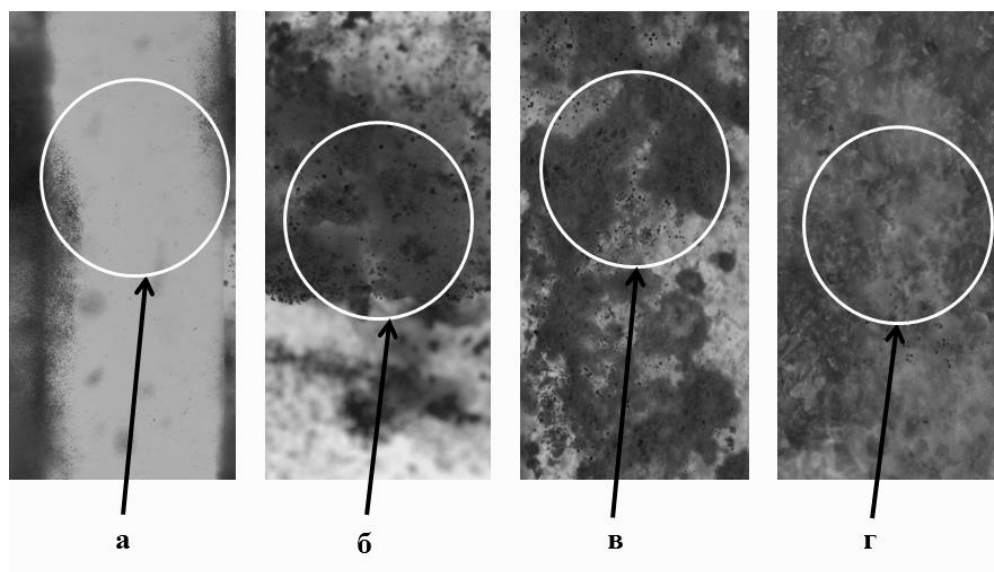


Рис. 4. Оптические фотографии ПЭ (а), композитов ПЭ/кератин при соотношении компонентов 90/10 (б), 60/40 (в) и кератина (г) после воздействия на них плесневых грибов

Для композитов ПЭ/кератин грибостойкость зависит от соотношения компонентов. В случае соотношения ПЭ/кератин = 90/10 (рис. 4б) наблюдалось эффективное прорастание гиф мицелия грибов, но биодеградация материала зависит от среды.

Увеличение содержания кератина в композите до 40 масс. ч. (рис. 4в) приводит к более эффективной деградации плесневыми грибами, не зависящей от среды. Имеет место глубокое прорастание гиф мицелия грибов в структуру полимера, которая заметно изменяется в ходе деградации. Следует отметить, что как исходные компоненты, так и композиты ПЭ/кератин фунгицидными свойствами не обладают.

Данная работа была поддержана Российским научным фондом, проект № 14-13-00803.

#### Список литературы

1. Телишевская Л.Я. Белковые гидролизаты: Получение, состав, применение. М.: Аграр. Наука. 2000. 296 с.
2. Ленинджер А. Основы биохимии: в 3-х кн. Т. 1. М.: Мир, 1985. 367 с.
3. Mohanty A.K., Misra M., Hinrichsen G. // *Macromol Mater Eng.* 2000. V. 276/277. P. 1–24.
4. Волик В.Г., Исмаилова Д.Ю., Ерохина О.Н., Зиновьев С.В., Козак С.С., Мухин Ю.Е., Королева О.В. // *Птицы и птицепродукты.* 2011. № 3. С. 16.
5. Merkus H.G. *Particle size measurements: fundamentals, practice, quality.* New York: Springer, 2009.
6. Коузов П.А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л.: Химия, 1987. 265 с.

## BIODEGRADABLE COMPOSITES BASED ON KERATIN AND POLYETHYLENE

E.V. Prut<sup>1</sup>, R.S. Smykovskaya<sup>1</sup>, O.P. Kuznetsova<sup>1</sup>, D.V. Solomatin<sup>1</sup>,  
J.I. Deryabina<sup>2</sup>, E.P. Isakova<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ICP RAS, <sup>2</sup> FRC FB RAS

The effect of dispersion and content of keratin on the mechanical properties of the composites was investigated. The dispersion of keratin has been studied by methods of vibratory sieving and laser diffraction. It was shown that the introduction of keratin leads to an increase of Young's modulus and a decrease of ultimate strength and elongation at break of the compositions produced. It was found that the elongation at break depends on the dispersion of keratin, and its highest rates were observed in compositions containing keratin with smaller particle size. It was shown that studied compositions are susceptible to mold fungi, i.e. are capable to biodegradation.

**Keywords:** *keratin, polyethylene, mechanical properties, funginertness, biodegradable composites.*

*Об авторах:*

ПРУТ Эдуард Вениаминович – профессор, доктор химических наук, заведующий лабораторией ИХФ РАН, e-mail: evprut@chph.ras.ru

СМЫКОВСКАЯ Регина Сергеевна – инженер-исследователь ИХФ РАН, e-mail: sunrina29@yandex.ru

КУЗНЕЦОВА Ольга Павловна – доцент, кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИХФ РАН, e-mail: 123zzz321@inbox.ru

СОЛОМАТИН Дмитрий Валерьевич – кандидат химических наук, научный сотрудник ИХФ РАН, e-mail: dsoloma@mail.ru

ДЕРЯБИНА Юлия Ивановна – кандидат биологических наук, заведующий лабораторией ФИЦ ФООП РАН, e-mail: yul\_der@mail.ru

ИСАКОВА Елена Павловна – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник ФИЦ ФООП РАН, e-mail: isakova@mail.ru