

УДК 541.64:539.2:539.551

## РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И КЕРАТИНА

Р.С. Смыковская, О.П. Кузнецова, Э.В. Прут

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва

Разработаны композиции на основе ПЭНП, наполненные различными фракциями природного белка кератина, содержащегося в куриных перьях. Изучены реологические свойства полученных композиций и установлено, что вязкость систем зависит как от размера частиц кератина, так и от его содержания в смеси.

**Ключевые слова:** реологические свойства, кератин, полиэтилен, дисперсно-наполненные композиты.

**DOI:** 10.26456/vtchem10

В настоящее время одним из активно разрабатываемых направлений создания новых материалов является получение композиций многотоннажных полимеров с биоразлагаемыми добавками, способными в определённой степени инициировать распад основного полимера. В качестве добавок обычно используют крахмал, целлюлозу, хитин, хитозан, белки (казеин, производные серина, кератиносодержащие натуральные продукты) и др. [1]. Куриные перья, главным образом состоящие из кератина, могут использоваться, как бионаполнитель при разработке полимерных композитов. Кератины представляют собой гидрофильные, биоразлагаемые и биологически совместимые системы. Химическая оценка кератинов позволяет положительно проанализировать потенциальные возможности белковых ресурсов, так как в них содержится до 85% белка при практически полном наборе аминокислот, т.е. в кератине содержится в среднем 50-55% углерода, 7-8% водорода, около 25-30% кислорода, 15-18% кислорода и около 0.5-2% серы. Абсолютное количество кератина, производимое в мире, составляет более 5 млн. тонн/год.

С целью расширения круга природных полимеров, используемых для получения композиционных материалов и обладающих новыми свойствами, в работах [2-4] были получены композиции на основе полиэтилена (ПЭ) с кератином

В настоящей работе были исследованы реологические свойства композитов полиэтилена (ПЭ) и кератина различной дисперсности. Для получения композитов использовали: а) ПЭ марки ELITE™ 5230G (Dow, США) с плотностью 0.916 г/см<sup>3</sup>, температурой плавления 122°C,

показателем течения расплава 4.0 г/10 мин при температуре 190°C и нагрузке 2.16 кг; б) кератин на основе белкового концентрата из куриного пера с различной дисперсностью.

Композиты ПЭ/кератин получали в смесителе закрытого типа (Brabender®, Германия) при температуре 130°C и скорости вращения ротора 100 об/мин в течение 10 мин. Содержание кератина в композитах варьировали от 10 до 50 мас.ч.

Реологические измерения проводили на капиллярном вискозиметре ИИРТ-5 при 190°C в режиме постоянной нагрузки. Отношение длины капилляра к его диаметру  $L/D = 16$ . Для композиций разного состава были получены кривые течения, из которых рассчитывали зависимости эффективной сдвиговой вязкости  $\eta$  в диапазоне напряжений сдвига  $\tau = 10^3$ - $10^5$  Па. Результаты усредняли по 3 измерениям и обрабатывали по общепринятой методике. Погрешность не превышала 5% [5].

При выборе оптимальных условий переработки наполненных композитов важное значение имеют реологические свойства [6]. Изучение влияния наполнителя на реологические свойства полимеров – довольно сложная задача, так как данный показатель очень чувствителен к структурным превращениям. Вязкоупругие параметры гетерогенных композиций определяются размером и деформируемостью дисперсной фазы, и поэтому реологические свойства дисперсно-наполненных композитов зависят от концентрации частиц наполнителя и его дисперсности.

На рис. 1 представлены логарифмические зависимости эффективной сдвиговой вязкости от напряжения сдвига для композиций ПЭ/кератин с различным соотношением компонентов и дисперсностью кератина.

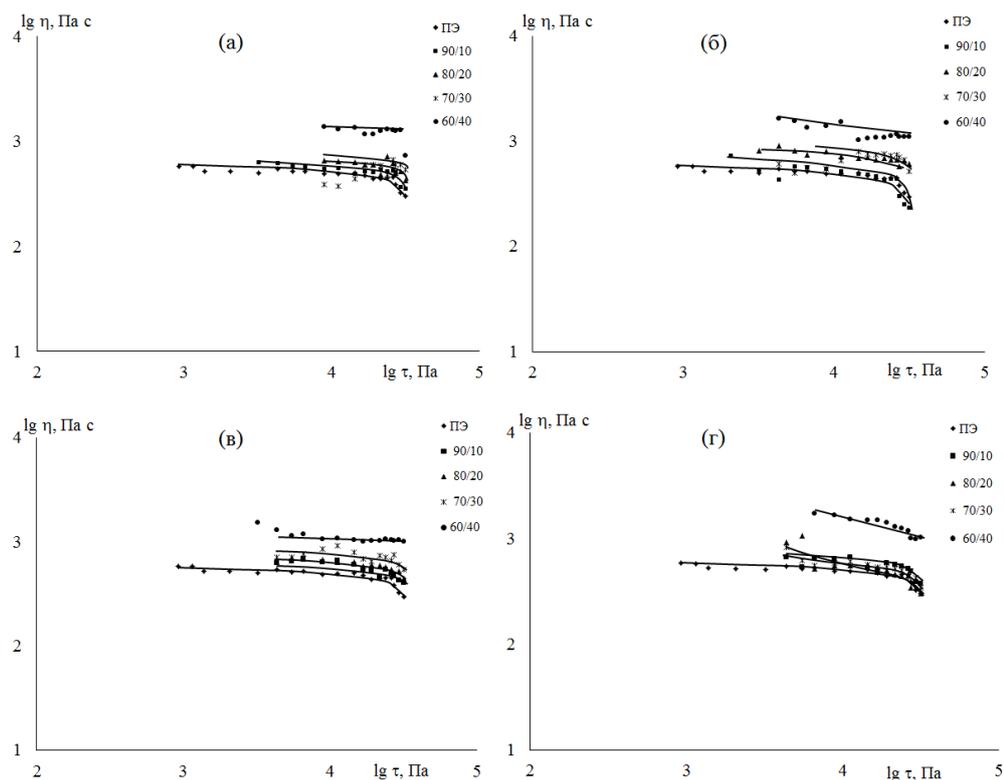


Рис. 1. Зависимости  $\lg \eta$  от  $\lg \tau$  композиций ПЭ/кератин, содержащих различные фракции кератина: не фракционированный (а);  $0.01 < d < 0.315$  мм (б);  $0.315 < d < 0.40$  мм (в);  $0.40 < d < 0.63$  мм (г).

Видно, что вязкость расплавов полимеров и их композиций линейно уменьшается с ростом напряжения сдвига в определенной области. При этом наклон линейных зависимостей практически не изменяется (рис. 1а, б, в). Для композиций с соотношением компонентов 90/10, 80/20 и 70/30 вязкостные зависимости совпадают (рис. 1г). С увеличением напряжения сдвига наблюдается резкое падение вязкости для всех исследованных систем, за исключением композиций ПЭ/кератин = 60/40.

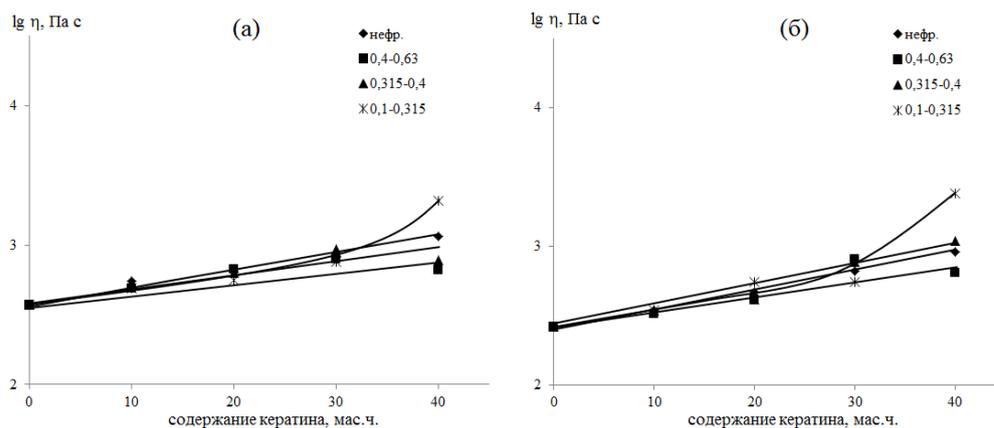


Рис. 2. Зависимости эффективной сдвиговой вязкости  $\lg \eta$  от содержания кератина в смесях ПЭ/кератин при  $\lg t = 3.82$  (а) и  $4.38$  Па (б).

С увеличением содержания кератина вязкость композиций линейно возрастает (рис. 2), за исключением смеси ПЭНП/кератин = 60/40, содержащей фракцию кератина с размером частиц  $0.01 < d < 0.315$  мм. Следует отметить, что при низких значениях напряжения сдвига линейная зависимость  $\lg \eta - \lg t$  для наполненных образцов не наблюдается в отличие от ПЭ, что обусловлено неустойчивостью течения композиций (stick-slip transition) [7].

Оказалось, что при небольшом содержании наполнителя вязкость практически не зависит от дисперсности кератина, однако с увеличением содержания наполнителя для композиций, содержащих более мелкие частицы кератина, вязкость увеличивается в значительной степени. Следует отметить, что кривые вязкости от содержания кератина не зависят от величины напряжения сдвига.

Общепринято, что простейшие зависимости, описывающие вязкость наполненного композита, являются уравнение Эйнштейна:

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha \varphi), \quad (1)$$

где  $\eta_0$  – вязкость матрицы,  $\varphi$  – объемная доля наполнителя,  $\alpha$  – константа, и уравнение Гута [2]:

$$\eta = \eta_0 (1 + \beta \varphi + \delta \varphi^2), \dots \dots \dots (2)$$

где  $\beta$  и  $\delta$  – константы.

Если между наполнителем и полимером действуют только силы Ван-дер-Ваальса, то константы  $\alpha = \beta = 2.5$  и  $\delta = 14.1$  [6]. Из рис. 2 следует, что  $\alpha = \beta \sim 2.7$ , т.е. в области малых содержаний наполнителя соблюдаются соотношение (1).

Данная работа была поддержана Российским Научным Фондом, проект № 14-13-00803.

### Список литературы

1. Биоразлагаемые полимерные смеси и композиты из возобновляемых источников. Под ред. Лонг Ю. СПб.: Научные основы и технологии. 2013.
2. Э.В. Прут, Р.С. Смыковская, О.П. Кузнецова, Ю.И. Дерябина, В.Г. Волик, А.А. Берлин. Доклады Академии наук. 2017. Т. 473. № 3. С. 317.
3. Э.В. Прут, Р.С. Смыковская, О.П. Кузнецова, Д.В. Соломатин, Ю.И. Дерябина, Е.П. Исакова. Вестник Тверского Государственного Университета (ТвГУ). Серия «Химия». 2017. № 2. С. 39.
4. Э.В. Прут, Л.А. Жорина, О.П. Кузнецова, Д.В. Колотилин, Л.В. Компаниец, В.Г. Крашенинников, А.И. Сергеев, В.В. Ермилов, Е.Э. Потапов, В.Г. Волик. Химическая физика (в печати).
5. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
6. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия. 1977.
7. Малкин Ф.Я., Исаев А.И. Реология: концепция, методы, приложения. СПб.: Профессия, 2007.

### RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF DISPERSED FILLED COMPOSITES BASED ON POLYETHYLENE AND KERATIN

**R.S. Smykovskaya, O.P. Kuznetsova, E.V. Prut**

Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow

The LDPE-based compositions, filled by the different fractions of the natural protein keratin from feathers, have been developed. The rheological properties of these compositions are studied. It is found that the system viscosity depends both on the size of keratin particles and its content in the blend.

*Keywords:* rheological properties, keratin, polyethylene, dispersed-filled composites.

*Об авторах:*

СМЫКОВСКАЯ Регина Сергеевна – инженер-исследователь ИХФ РАН, e-mail: [sunrina29@yandex.ru](mailto:sunrina29@yandex.ru)

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

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

Поступила в редакцию 26 декабря 2017 года