

УДК 547-32*67.03

БИОКОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ БИОРАЗЛАГАЕМОЙ МАТРИЦЫ ИЗ ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА И ВОЛОКНА ДРЕВЕСИНЫ

Н.Д. Ипатова,^{1,2} А.В. Демиденко²

¹*Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия*

²*Институт биофизики СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН, Красноярск, Россия*

Представлены результаты исследования биокompозитного материала на основе поли-3-гидроксибутирата, наполненного волокном древесины сосны полученных прессованием при 170 °С и 5000 Па. Выявлено влияние количества наполнителя, размера частиц на физико-механические свойства композитного материала и его биодegradацию в лабораторной почвенной микро-экосистеме. Установлено, что размеры частиц и содержание наполнителя, оказывают влияние на прочностные характеристики композитного материала. Лучшими физико-механическими характеристиками обладали образцы с размером частиц полимера и натурального наполнителя 20 мкм и содержанием наполнителя 70 %. В процессе естественной биодegradации произошла убыль массы образцов на 45,3 % от исходных значений за 240 суток. **Ключевые слова:** поли-3-гидроксибутират, волокно древесины, биокompозиты, свойства, биодegradация

Введение

Одной из самых актуальных проблем в сфере жизнедеятельности человека является неразрушаемость синтетических полимерных материалов в природной среде. Масштабы их применения огромны, а производство пластмасс достигает 370 миллионов тонн в год [3]. Для утилизации синтетических полимеров самыми распространенными методами являются сжигание и захоронение, лишь малый процент вторично перерабатывают.

Различные методы были предложены для решения проблем, связанных с пластиковыми отходами. Они включают переработку, рекуперацию энергии, запрет определенных продуктов и производство биоразлагаемых пластиков.

Полигидроксиалканоаты (ПГА) – полиэфиры микробиологического происхождения, эндогенно синтезируются многими прокариотами в особых условиях, при избытке углеродного субстрата и дефиците минеральных элементов в среде. ПГА обладают рядом уникальных свойств: биосовместимость, термопластичность, гидрофобность и биоразрушаемость [4, 6]. Самым доступным из семейства ПГА является поли-3-гидроксибутират (ПЗГБ). Актуальность данной работы заключается в разработке композитного материала на основе биоразлагаемой матрицы из ПЗГБ и волокна древесины (ВД), в качестве альтернативы древесно-полимерным композитам (ДПК) на основе традиционных синтетических пластмасс, таких как полипропилен, полиэтилен, поливинилхлорид.

Объекты и методы

Объекты исследования

ПЗГБ был синтезирован по авторской технологии [1, 7] с использованием штамма бактерии *Cupriavidus necator* В-10646 при использовании в качестве ростового субстрата жиродержащие отходы рыбопереработки. Сосновые опилки влажностью 85 %, были получены на лесопильном заводе ООО «Приангарский ЛПК» (Красноярский край, Россия) и подвергнуты гидродинамической обработке [5] с целью получения ВД.

Получение биокompозитного материала методом контактного горячего прессования

Размол исходных материалов проводили на ультрацентрифужной мельнице ZM 200 (Retsch, Германия). Для измельчения ПЗГБ использовали решётки на 2,0 мм со скоростью вращения ротора 18000 об/мин. Для измельчения ВД применяли решетки на 0,25 мм. Скорость составляла 12000 об/мин. С помощью просеивающей машины AS 200 control (Retsch, Германия) осуществляли разделение материалов на отдельные фракции. Навески ПЗГБ и ВД смешивали с помощью настольного миксера SpeedMixer DAC 250 SP (Hauschild, Германия). Были получены гомогенные порошки с различным соотношением компонентов, в которых содержание ВД составляло 50 и 70 % от общей массы. Гомогенизированные смеси засыпали в пресс-форму и прессовали с помощью гидравлического пресса Avto series Plus (Carver Inc, США). Прессование образцов проводили при температуре 170°C и давлении 5000 Па в течении 5 минут. Предварительно пресс-форму прогревали в течении 5 минут.

Характеристики композитного материала

Выбор параметров необходимых для оценки внешнего вида биокompозитов и прочностных показателей был основан на ГОСТе для ДПК [2]. В качестве контроля использовались прессованные формы исходных материалов (ПЗГБ 100 %; ВД 100 %). Физико-механические свойства биокompозитов исследовали с помощью универсальной электромеханической испытательной машины Instron 5565 (Великобритания) с использованием приспособления для трехточечного изгиба. Деградация образцов исследовалась в почвенных микрoэcosystemах. Контейнеры заполняли влажной землей, в центре которых были заложены образцы в 3-х кратной повторности (на каждую контрольную точку). Инкубировали при комнатной температуре с поддержанием влажности 50 %. Образцы извлекались каждые 2 месяца, очищались от остатков земли и после высушивания взвешивались.

Результаты

Влияние размера частиц и массового соотношения ПЗГБ и ВД на физико-механические свойства биокompозитного материала

Изготовлены биокompозитные материалы из ПЗГБ и ВД с соотношением 50/50 и 30/70, соответственно. Данный выбор соотношения основывается на литературных данных [3, 4, 6] и с точки зрения экономической целесообразности изготовления материала. Внешне образцы фракций 20, 40 и 100 мкм имеют монолитную структуру с ровными краями и блестящей поверхностью (рис. 1).

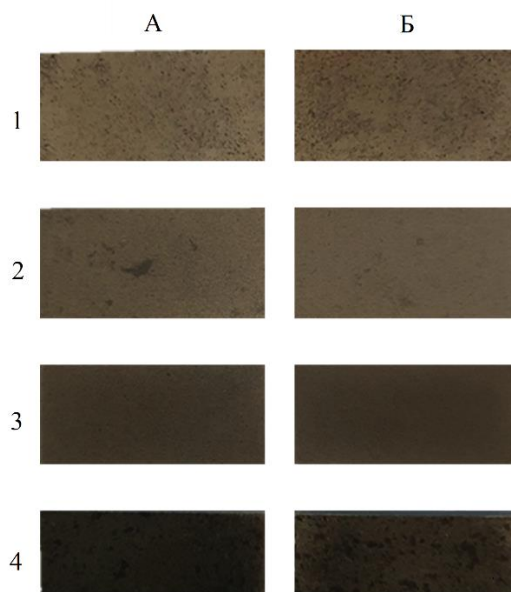


Рисунок 1. Прессованные формы биокompозитов (вид сверху).

А – П(ЗГБ)/ВД 50/50: 1 – Фракция 100; 2 - Фракция 40; 3 - Фракция 20; 4 - Фракция ≤ 20;
 Б - П(ЗГБ)/ВД 30/70: 1 – Фракция 100; 2 - Фракция 40; 3 - Фракция 20; 4 - Фракция ≤ 20.

Дефекты в виде вздутий, отслаиваний, растрескиваний отсутствуют. У образцов с размерным рядом частиц менее 20 мкм наблюдались не ровные края, отслаивание и растрескивание по толщине образцов. Это происходит в следствии потери армирующих свойств волокна древесины из-за не достаточной длины волокон во фракции ≤ 20 мкм. Отсюда следует, что данный размерный ряд частиц волокна древесины не подходит для изготовления биокompозитного материала методом горячего прессования.

Изготовление биокompозитного материала привело к увеличению плотности, по сравнению с контролем (рис. 2). Это объясняется тем, что волокно древесины обладает армирующими свойствами, и в сочетании с полимером образует материал с характеристиками отличными от исходных. Самую высокую плотность имеет композит П(ЗГБ)/ВД в соотношении 30/70.

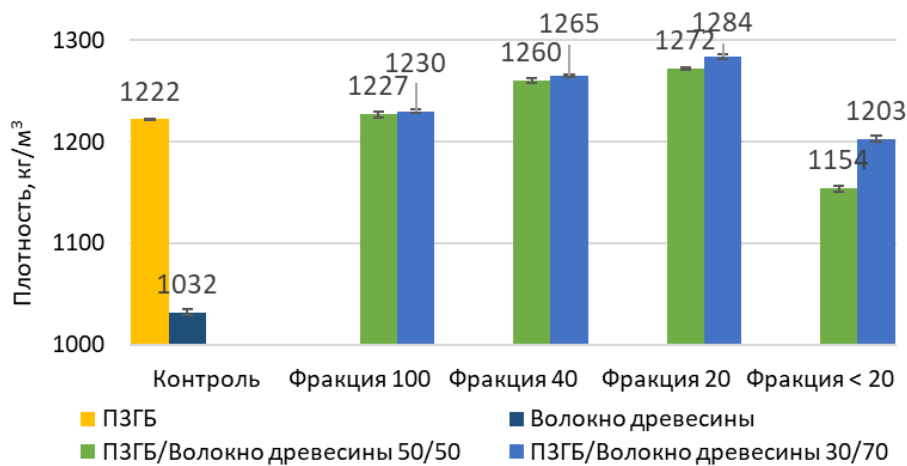


Рисунок 2. Плотность прессованных форм биокompозитов.

Физико-механические характеристики биокompозитов представлены на рис. 3, 4. Полученные результаты свидетельствуют, что уменьшение размерного ряда частиц приводит к увеличению прочности биокompозитного материала. Исключением является биокompозиты с размерным рядом частиц < 20 мкм.

Модуль Юнга (рис. 3) характеризует способность материала сопротивляться изгибу при упругой деформации.

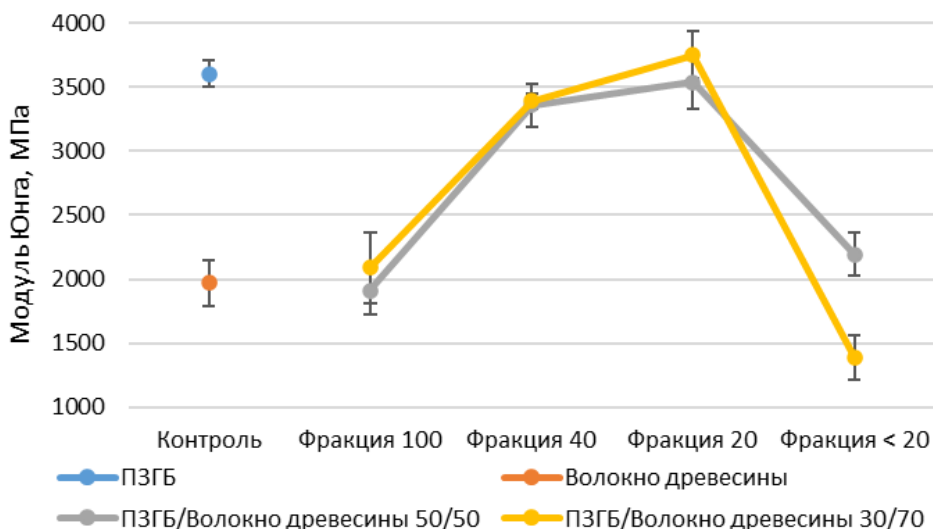


Рисунок 3. Модуль Юнга прессованных форм биокompозитов.

Самое большое значение модуля упругости, наблюдается у образцов биокomпозитов ПЗГБ/ВД с соотношением 30/70, соответственно, фракцией 20 мкм и составляет 3753,5 МПа. Увеличение количества ПЗГБ в биокomпозите приводит к снижению модуля Юнга. Такую же зависимость можно наблюдать по пределу прочности (рис. 4), наибольшее значение 36,9 МПа имеют биокomпозиты ПЗГБ/ВД с соотношением 30/70, соответственно и размером частиц 20 мкм. Наименьшими значениями предела прочности (16,7-20,7 МПа) обладают образцы биокomпозитов с размером частиц 100 и < 20 мкм.

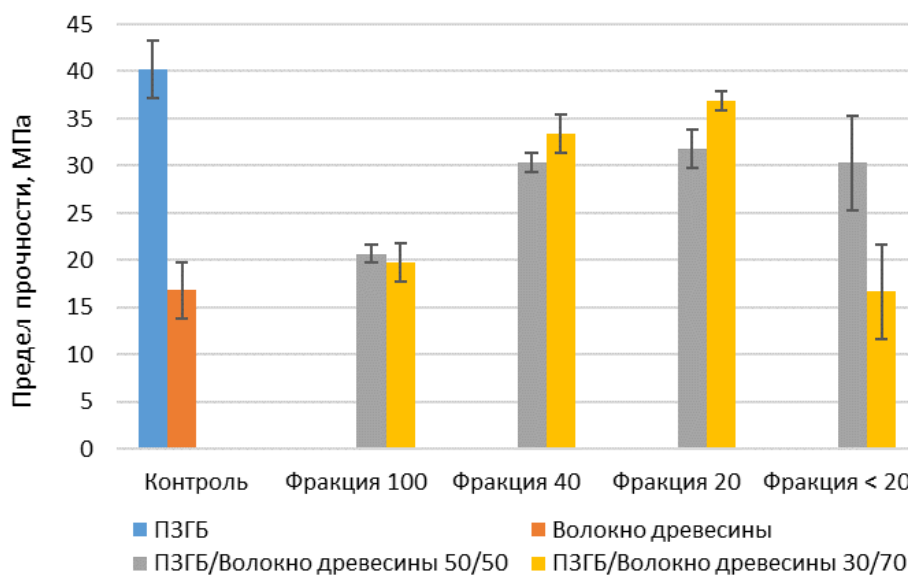


Рисунок 4. Предел прочности прессованных форм биокomпозитов.

Дегradация биокomпозитов в почвенных микрoэкоcистемах

В почву заложили образцы биокomпозитов с соотношением ПЗГБ/ВД 30/70 и 50/50 фракцией 20 мкм. Для увеличения площади контакта и большей доступности биокomпозитов почвенным микрoорганизмам деструкторам рекомендуется предварительное измельчение изделий. Поэтому образцы были распилены на бруски размером 6*6*4 мм. В процессе биодегradации биокomпозиты подверглись разрушению, менялась их первоначальная структура. На начальном этапе происходит потемнение поверхности образцов, затем появляются неровности, поры и глубинные повреждения (рис. 5).

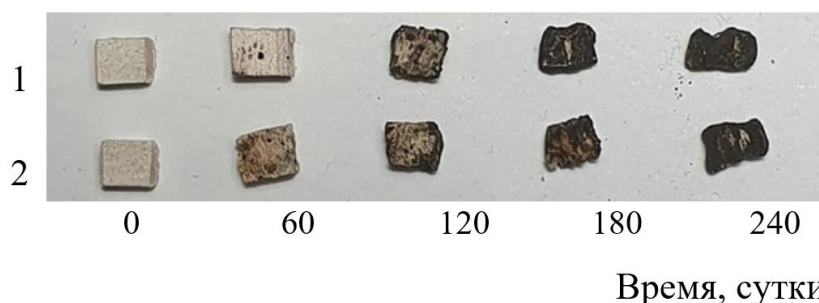


Рисунок 5. Фото образцов ПЗГБ/Волокно древесины в ходе разрушения при экспозиции в полевой почве: 1 – 50 % наполнителя; 2 – 70 % наполнителя.

Изменение массы образцов при экспонировании в почве в процессе дегradации представлены на рис. 3. На 240 сутки экспозиции в почвенной микрoэкоcистеме, мы наблюдаем значительные изменения по убыли массы образцов (рис. 6). Так, процент остаточной массы, для

образцов с содержанием наполнителя 50 и 70 % составил 54,7 и 56,6 %, соответственно. За период наблюдения убыль массы прессованных образцов составила от 45,3 до 43,4 %. Остаточная масса контрольных образцов составила 54,9 % для ПЗГБ и 54,8 % для волокна древесины. На основании эксперимента ожидаемое полное разложение образцов составит 1,5 года.

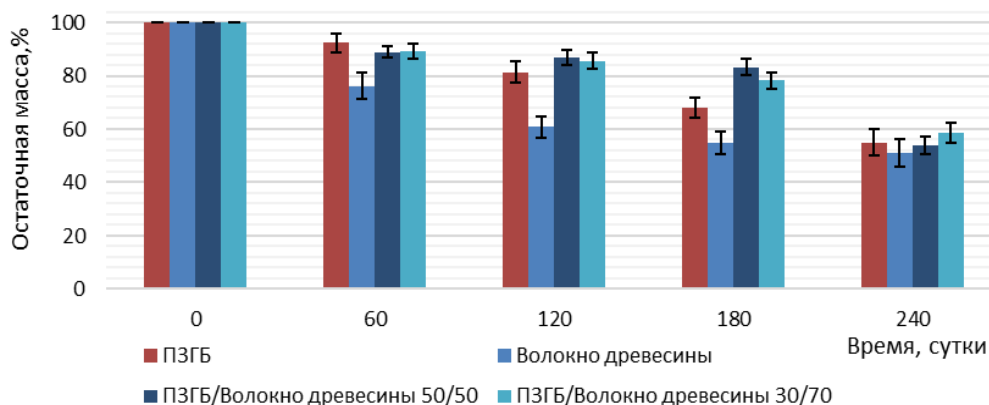


Рисунок 6. Изменение массы образцов при экспонировании в почве в ходе деградации.

Заключение

Исследовано влияние размера частиц, а также количество волокна древесины (50 и 70 % вес.) в биокompозитных материалах на физико-механические свойства и биодegradацию в почве. Требованиям ГОСТ Р 59555-2021 по пределу прочности соответствуют биокompозиты с размером частиц 20 и 40 мкм и содержанием древесного волокна 50 и 70%. Плотность всех представленных в работе биокompозитов отвечает требованиям ГОСТ Р 59555-2021. В процессе естественной биодеструкции произошла убыль массы образцов от 43,4 до 45,3 % от исходных значений за 240 суток. Биоразлагаемые полигидроксиалканоаты перспективны в качестве замены традиционных пластиков для создания древесно-полимерных композитов, как с точки зрения экологической безопасности, так и с точки зрения рационального природопользования из-за использования возобновляемых ресурсов.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (Проект № 23-64-10007).

Библиографический список

1. Волова, Т. Г., Шишацкая Е. И. Штамм бактерий *Cupriavidus utrophus* VKPM В-10646 – продуцент полигидроксиалканоатов и способ их получения. – 2012. Патент РФ 2439143.
2. ГОСТ Р 59555-2021. Изделия профильные из древесно-полимерного композита. Разработан "научно-инновационный центр древесно-полимерные композиты". Внесен техническим комитетом по стандартизации ТК 144 "строительные материалы и изделия". Дата введения 2021-12-01.
3. Bátori, V. Anaerobic degradation of bioplastics: A review / V. Bátori, D. Åkesson, A. Zamani, M. J. Taherzadeh // Waste Management. – 2018. Vol. 80. – P. 406–413.
4. Chan, C. M. Wood-PHA Composites: Mapping Opportunities / C. M. Chan, L. J. Vandi, S. Pratt, D. Richardson, A. Werker, B. Laycock // Polymers. – 2018. Vol. 10. – P. 1 – 15.
5. Ermolin, V. N. Structure formation of lowdensity boards from hydrodynamically activated soft wood waste / V.N. Ermolin, M. A. Bayandin, S N. Kazitsin, A. V. Namyatov // Forest J. – 2019. Vol. 371 – P. 148-157.
6. Volova, T. Degradable Polyhydroxyalkanoates of Microbial Origin as a Technical Analog of Non-Degradable Polyolefines / Journal of Siberian Federal University. Biology. – 2015. - P. 131-151.
7. Volova, T. Properties of degradable polyhydroxyalkanoates with different monomer compositions / T. Volova, E. Kiselev, I. Nemtsev et al. // Int. J. Biol. Macromol. – 2021. Vol. 182. – P. 98–114.