

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.122.38>

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЛАСТИКОВ БЕЗ ДОБАВЛЕНИЯ СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ
ФИТОМАССЫ БУРЫХ ВОДОРОСЛЕЙ**

Научная статья

Артемов А.В.^{1,*}, Ершова А.С.², Власов Н.Г.³

¹ ORCID : 0000-0001-6900-3435;

² ORCID : 0000-0001-6248-0028;

³ ORCID : 0000-0002-3417-088X;

^{1,2,3} Уральский Государственный Лесотехнический Университет, Екатеринбург, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (artemovav[at]mail.ru)

Аннотация

В настоящее время на побережье юга России существует проблема: во время шторма или сильных течений образуется большое количество бурых водорослей, которые остаются в местах скопления, создавая неблагоприятную санитарно-эпидемиологическую обстановку и препятствуют полноценному отдыху населения, в частности выделяя неприятный запах. Данные растительные остатки, содержащие в своей структуре лигноуглеводный комплекс, могут быть использованы для получения материалов на основе пластиков без добавления связующих (ПБС). Использование собранных после уборки пляжей бурых водорослей позволит решить вопросы их утилизации в качестве вторичного источника сырья с получением изделий на основе материалов природного происхождения.

Ключевые слова: пластики, бурые водоросли, физико-механические свойства, биоразложение.

**STUDY OF PROPERTIES OF PLASTICS WITHOUT ADDED BINDING AGENTS BASED ON PHYTOMASS OF
BROWN ALGAE**

Research article

Artemov A.V.^{1,*}, Yershova A.S.², Vlasov N.G.³

¹ ORCID : 0000-0001-6900-3435;

² ORCID : 0000-0001-6248-0028;

³ ORCID : 0000-0002-3417-088X;

^{1,2,3} Ural State Forest Engineering University, Ekaterinburg, Russian Federation

* Corresponding author (artemovav[at]mail.ru)

Abstract

Currently, there is a problem on the coast of southern Russia: during storms or strong currents a large amount of brown algae is formed, which remains in places of gathering, creating an adverse sanitary and epidemiological situation and preventing the proper recreation of the population, in particular emitting an unpleasant smell. These plant remains, which contain lignocarbhydrate complex in their structure, can be used to produce materials based on plastics without adding binding agents (PBS). The use of brown algae collected after beach cleaning will allow to solve the issues of their utilization as a secondary source of raw materials with obtaining products based on materials of natural origin.

Keywords: plastics, brown algae, physical and mechanical properties, biodeterioration.

Введение

Основное производство полимерных материалов в настоящее время сконцентрировано на производстве продукции с использованием нефтяного сырья. Поскольку в ближайшие сто лет будет остро рассматриваться вопрос истощения запасов нефти множеством стран мира, то необходимо уже сейчас создавать и совершенствовать варианты производства товаров с использованием возобновляемого, массового и легкодоступного растительного сырья.

Например, в статье [1] рассматриваются вопросы производства волокна из листьев финиковой пальмы Халаса (ВЛФПХ) для армирования полимерных композиционных материалов. Были изучены свойства материала, химический состав и водопоглощение. По полученным результатам стало известно, что ВЛФПХ имеет одни из самых высоких показателей по содержанию лигнина и гемицеллюлоз среди аналогичного растительного сырья. Однако при этом содержание целлюлозы является достаточно невысоким и составляет 47,14% от массы всего волокна. Невысокое содержание целлюлозы ограничивает спектр потенциальной производимой продукции, а возможность переработки и невысокая стоимость сырья позволяют создать экономику замкнутого цикла.

Растительные остатки могут быть использованы как сырье для производства различных пищевых пленок. К примеру, пищевые пленки на основе измельченных до муки банана [2], кожуры картофеля [3], красных водорослей [4]. Отличительной особенностью подобных пленок от распространенных полиэтиленовых или поливинилхлоридных является способность к биоразложению, съедобность, а также высокая антиоксидантная емкость, что позволяет использовать их для хранения скоропортящихся продуктов.

В дальнейшем следует исследовать потенциал фитомассы водорослей к производству аналогичной продукции.

Полимеры, композиты и смеси на основе водорослей представляют собой важный класс биоматериалов с широким спектром применения во многих областях. Рассмотрены [5] определенные проблемы в коммерциализации этих

биоматериалов, а также будущие перспективы, проблемы более широкого применения материалов на основе водорослей, а также их потенциальные решения.

Использование бурых водорослей возможно в производстве резорбируемых и стабильных по объему коллагеновых матриц, которым в последние годы отдается предпочтение в качестве трансплантационных материалов для различного клинического применения [6].

Ценность данному морскому растительному сырью приносит еще и то, что из него возможно получение целлюлозы. Способ получения целлюлозы из морских бурых водорослей включает делигнификацию измельченного сырья путем кипячения в 4-6% растворе серной кислоты при гидромодуле 1:45-55 в течение 5-10 мин, выделении и промывании твердого остатка с последующим кипячением в 2,5-5,0% растворе гидроксида калия при гидромодуле 1:50-60 в течение 5-10 мин, промывание и сушку на воздухе выделенного целевого продукта [7].

Различные исследования были сосредоточены на композитах на основе полисахаридов, полученных из морских водорослей, из-за их возобновляемости и устойчивости для упаковки пищевых продуктов и фармацевтических применений, включая тканевую инженерию, доставку лекарств и перевязку ран [8]. В частности, получаемые из них полимеры альгинаты и фукоидан [9], [10], имеют терапевтический потенциал и могут найти применение в фармакологической промышленности.

Проведены исследования состава водорослей (*Cystoseira crinita* и *C. barbata*), собранных в различных районах российского побережья Чёрного моря [11]. Результаты показали, что собранные водоросли в исследуемых зонах не соответствуют санитарно-гигиеническим требованиям по общей обсеменённости, содержанию свинца и ртути, что говорит о небезопасности сырья. Подобное превышенное содержание ядовитых веществ является следствием плохой экологии в регионе. При использовании сырья необходимо проводить его предварительную обработку с целью детоксикации. Водоросли являются перспективным сырьём для комплексной переработки и получения биологически активных компонентов и биотоплива.

Количество водорослей на пляжах юга России за последние годы увеличилось. Одна из возможных причин заключается в резком притоке отдыхающих и накоплении продуктов жизнедеятельности человека в условиях проблем с очистными сооружениями в регионе. Чтобы не навредить экосистеме, сбор данных выбросов осуществляется механическим путем.

Современные технологии производства в большинстве своем предлагают использование синтетических связующих, что влечет за собой включение токсичных веществ при производстве и эксплуатации продукции, а также сами расходы на связующие компоненты.

В данной работе предлагается методом горячего компрессионного прессования получать пластики без связующего (ПБС) из отходов растительного сырья в виде бурых водорослей. ПБС – это материал, полученный в результате пьезотермической обработки растительного сырья. В результате воздействия тепла на влажное пресс-сырье происходят изменения в его углеводном комплексе, в частности гидролиз лигнин-углеводной части с образованием трехмерной сетчатой структуры [12].

Использование фитомассы бурых водорослей для получения ПБС позволит утилизировать невостребованные растительные отходы за счет их вовлечения в хозяйственный оборот в качестве дополнительного источника сырья с получением материалов на основе природного происхождения, обладающих биоразлагаемостью.

Методы и принципы исследования

Исходным сырьем в данной работе являются растительные остатки (фитомасса) бурых водорослей (*Cystoseira barbata*) с фракцией 0,7 мм. Такое значение фракции позволяет достичь более высоких физико-механических свойств пластика благодаря повышенной удельной поверхности частиц [13]. В исходном пресс-сырье влажностью 8,3 % содержание лигнина составило 19,1 %, целлюлозы 24,7 %.

Была изготовлена серия образцов ПБС из исследуемого пресс-сырья для определения физико-механических свойств. Поскольку изменение внешних условий оказывает влияние на физико-механические свойства получаемого пластика, для установления закономерности изменения этих свойств взяты следующие значения влажности пресс-сырья при изготовлении пластиков: 8, 12, 16 %.

На основании проверенной методики по прессованию растительного сырья [14] изготавливались образцы-диски диаметром 90 мм и толщиной 2 мм методом горячего компрессионного прессования при следующих условиях: давление прессования – 40 МПа, температура прессования – 175 °С, продолжительность прессования – 10 мин, продолжительность охлаждения под давлением – 10 мин.

Проведение испытаний на физико-механические свойства началось после 24-часового кондиционирования образцов в комнатных условиях.

Оценка биоразлагаемости основана на изменении массы и линейных размеров образцов при их экспозиции в почвогрунте.

Перед началом испытания изготавливались образцы размером 20 x 20 мм. Далее они помещались в грунт на глубину от 5 см в горизонтальном положении. После внесения образцов параллельно производилось засевание грунта семенами трав с целью установления активности грунта.

Образцы выдерживались в течение 60 суток при температуре 20±2 °С и влажности грунта 40±5 %. По истечении 30 и 60 суток они изымались из грунта, а после в течение суток высушивались при комнатной температуре и подверглись физико-механическим испытаниям, микрофотографированию лицевой поверхности и бокового среза.

Основные результаты

Результаты испытаний на физико-механические свойства образцов ПБС на основе фитомассы бурых водорослей представлены в табл.1.

Таблица 1 - Физико-механические показатели образцов

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.122.38.1>

Физико-механические свойства	Влажность пресс-сырья, %		
	8	12	16
Плотность, кг/м ³	1134	1181	1068
Твёрдость по Бринеллю, МПа	14,1	24,6	10,9
Прочность при изгибе, МПа	20,2	16,5	7,3
Водопоглощение за 24 часа, %	98,5	78,6	80,1
Разбухание по толщине за 24 часа, %	46,5	81,6	71,4
Ударная вязкость, кДж/м ²	3,055	1,923	1,604

Результаты изменения массы и линейных размеров ПБС на основе фитомассы бурых водорослей при их экспозиции в почвогрунте представлены в табл. 2.

Таблица 2 - Изменения массы и толщины образцов (влажность пресс-сырья 8 %)

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.122.38.2>

№	Показатель	Продолжительность экспозиции, сут	
		30	60
1	Изменения массы, %	+3,4	-42,4
2	Изменение толщины, %	+39,4	+61,2

Результаты микрофотографирования лицевой поверхности образцов и в срезе образцов ПБС на основе фитомассы бурых водорослей представлено на рис.1.

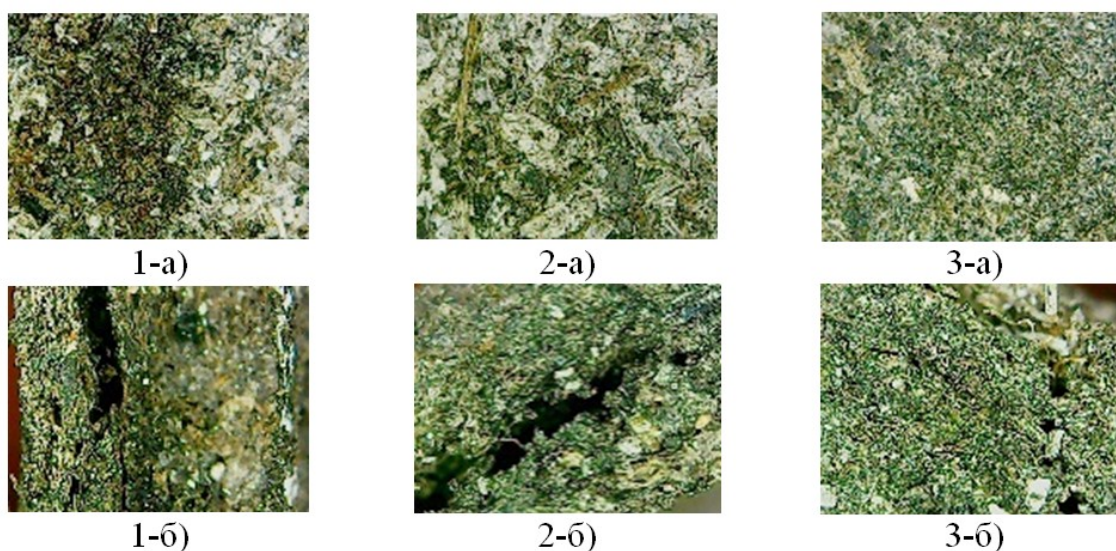


Рисунок 1 - Микрофото образцов после экспозиции в грунте за 60 суток:

а - лицевая поверхность, б - боковой срез; 1) влажность сырья 8 %, 2) 12 %, 3) 16 %

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.122.38.3>

Заключение

1. На основании табл.1 установлено влияние влажности исходного пресс-сырья на физико-механические свойства ПБС: с увеличением влажности пресс-сырья наблюдается уменьшение прочности при изгибе их показателей ударной вязкости материала. При влажности пресс-композиции 8% наблюдаются относительно высокие показатели плотности, твердости и ударной вязкости. Исходя из этого можно говорить, что пресс-материал с влажностью 8 % обеспечивает относительно высокие прочностные показатели, при наибольшем показателе по водопоглощению.

Невысокие показатели свойств [12], [13], [14], полученных образцов, можно объяснить особым фракционным составом пресс-сырья: при размере фракции частиц 0,7 мм наблюдались отдельные тонкие длинные частицы (см.рис.2). Данные частицы при пьезотермической обработке, недостаточно контактировали между собой, тем самым не обеспечивая более глубокое образование материала.

2. На основании табл. 2 установлено, что при выдержке в грунте в течение 30 суток образцов ПБС наблюдается увеличение массы на 3,4 % и толщины на 39,4 %. Это обуславливается первичным водонасыщением материала влагой из грунта.

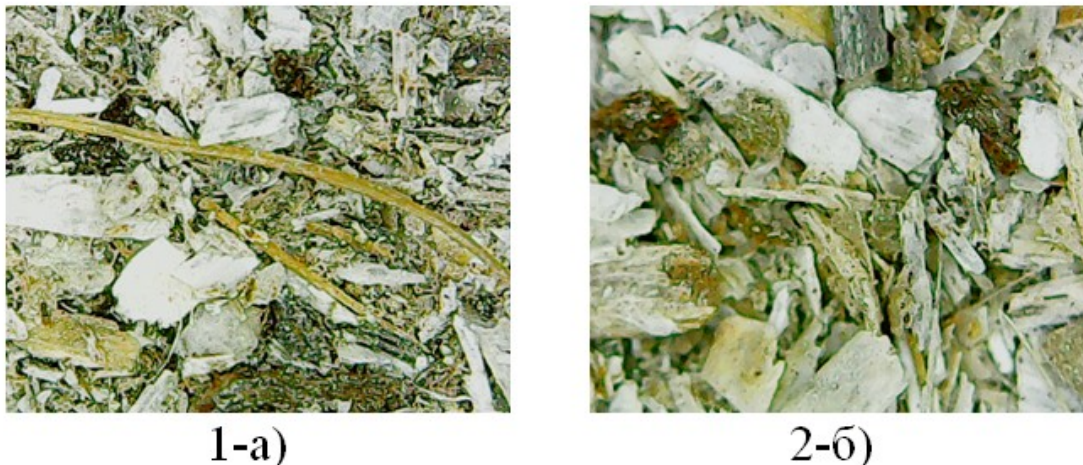


Рисунок 2 - Микрофото (1:400) фракции исходного пресс-сырья:
а - 0,7 мм, б - 0,3 мм

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.122.38.4>

После выдержки образцов в течение 60 суток наблюдается снижение массы образцов ПБС (на 42,4 %). По величине потери массы (более 50% от исходной) можно сделать вывод о том, что исследуемые образцы при выдержке более чем 60 суток в почвогрунте будут подвергнуты полной деструкции.

3. На основании рис.1. отмечается, что экспозиция в течение 60 суток в почвогрунте привела к внешним изменениям образцов ПБС. По визуальному наблюдению большинство образцов были подвержены сильным изменениям, а именно наблюдались частичное или полное разрушение образцов (расслоение и набухание), наличие сколов и пятен.

Результаты микрофотографирования образцов после испытания на показатели водостойкости (см.рис.3) показали, что поверхность образцов ПБС схожа образцами после выдержке в грунте (см.рис.1). При выдержке образцов в течение 60 суток наблюдается увеличение толщины образцов на 61,2 % (см.табл.2). Это показывает, что деструкция исследуемых образцов в первую очередь протекает за счет водонасыщения из грунта и как следствие внутреннего разрушения образца в естественных условиях.



Рисунок 3 - Результаты микрофотографирования образцов на основе ПБС на основе водорослей после водопоглощения за 24 часа:

а - лицевая поверхность ПБС, б - боковой срез

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.122.38.5>

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Вержбовский Г.Б.,

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.122.38.6>**Conflict of Interest**

None declared.

Review

Verzhbovskiy G.B.,

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.122.38.6>**Список литературы / References**

1. Пат. 2556115 Russian Federation, МПК201411517105 C08B 15/02. Способ получения целлюлозы из бурых морских водорослей / Здор О.А., Чадова Т.В.; заявитель и патентообладатель Здор Олеся Анатольевна, Чадова Татьяна Владимировна. – № 201411517105; заявл. 2014-04-15; опубл. 2015-07-10, – 7 с.
2. Подкoryтoвa, A. B. Химический состав бурых водорослей Чёрного моря: род *Cystoseira*, перспектива их использования / A. B. Подкoryтoвa, Л. X. Вафина // Труды ВНИРО. – 2013. – Т. 150. – С. 100-107.
3. Артемов А. В. Получение и свойства пластика без связующего на основе термообработанного исходного пресс-сырья / А. В. Артемов, А. С. Ершова, В. Г. Бурьин и др. // Вестник Технологического университета. – 2022. – Т. 25. – № 5. – С. 65-69. – DOI 10.55421/1998-7072_2022_25_5_65.
4. Бурьин В.Г. Изучение получения древесных и растительных пластиков без связующих в присутствии катализаторов типа полиоксометаллатов / В.Г. Бурьин, Л.И. Бельчинская, А.В. Савиновских и др. // Лесотехнический журнал. – 2018. – Т. 8. – № 1 (29). – С. 128–134. – DOI: 10.12737/article_5ab0dfc1e37185.35527284.
5. Ершова А.С. Использование отходов лесопарковых зон для получения пластиков без добавления связующих веществ / А.С. Ершова, А.В. Савиновских, А.В. Артёмов и др. // Леса России и хозяйство в них – 2019. – № 2 (69). – С. 62-70.
6. Mahdi E. Khalasa date palm leaf fiber as a potential reinforcement for polymeric composite materials / E. Mahdi, D. R. Hernández Ochoa, A. Vaziri et al. // Composite Structures. – 2021. – Vol. 265. – DOI 10.1016/j.compstruct.2020.113501.
7. Dias V. Biodegradable edible films of ripe banana peel and starch enriched with extract of *Eriobotrya japonica* leaves / V. Dias, M. Silva, M. C. Coutinho Macedo et al. // Food bioscience – 2020. – Vol. 38. – DOI 10.1016/j.fbio.2020.100750
8. Andrade R. M. Development and Characterization of Edible Films Based on Fruit and Vegetable Residues / R. M. Andrade, M. S. Ferreira, É. C. Gonçalves // Journal of food science – 2016. – Vol. 81. – P. 412-418. – DOI 10.1111/1750-3841.13192.
9. Cian R. E. Development of naturally activated edible films with antioxidant properties prepared from red seaweed *Porphyra columbina* biopolymers / R. E. Cian, P. R. Salgado, S. R. Drago et al. // Food Chemistry – 2014. – Vol. 146. – P 6-14. – DOI 10.1016/j.foodchem.2013.08.133.
10. Rehman S. Chapter 20 - Future Prospects of Algae-Based Materials / S. Rehman, M. Ali, M. Zuber et al. // Algae Based Polymers, Blends, and Composites – 2017. – P 687-691. – DOI 10.1016/B978-0-12-812360-7.00020-3.
11. Sayin S. Marine Algae-PLA composites as de novo alternative to porcine derived collagen membranes / S. Sayin, T. Kohlhaas, S. Veziroglu et al. // Materials Today Chemistry – 2020. – Vol. 17. – DOI 10.1016/j.mtchem.2020.100276.
12. Abdul Khalil H.P.S. Seaweed based sustainable films and composites for food and pharmaceutical applications: A review / H.P.S. Abdul Khalil, C.K. Saurabh, Y.Y. Tye et al. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2017. – Vol. 77. – P. 353-362. – DOI 10.1016/j.rser.2017.04.025.
13. Freile-Pelegriñ Y. Biodegradable Polymer Blends and Composites from Seaweeds / Y. Freile-Pelegriñ, T.J. Madera-Santana // Handbook of Composites from Renewable Materials. – 2017. – Vol. 1. – P. 419-438. – DOI 10.1002/9781119441632.ch98.
14. Maiti, S. Introductory Chapter: Seaweed-Derived Biomaterials / S. Maiti // Seaweed materials. – 2018.– P. 1-4. – DOI 10.5772/intechopen.82109.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Pat. 2556115 Russian Federation, МПК201411517105 C08B 15/02. Sposob polucheniya cellyulozy' iz buryx morskix vodoroslej [Method of producing cellulose from brown seaweed] / Здор О.А., Чадова Т.В.; the applicant and the patentee Zdor Olesja Anatol'evna, Chadova Tat'jana Vladimirovna. – № 201411517105; appl. 2014-04-15; publ. 2015-07-10, – 7 p. [in Russian]
2. Podkorytova, A. V. Himicheskij sostav buryh vodoroslej Chjornogo morja: rod *Cystoseira*, perspektiva ih ispol'zovanija [The chemical composition of brown algae of the Black Sea: the genus *Cystoseira*, the prospect of their use] / A. V. Podkorytova, L. H. Vafina // Trudy VNIRO [VNIRO Works]. – 2013. – V. 150. – P. 100-107. [in Russian]
3. Artemov A. V. Poluchenie i svojstva plastika bez svjazujushhego na osnove termoobrabotannogo ishodnogo press-syr'ja [Obtaining and properties of plastic without a binder based on heat-treated initial press raw materials] / A. V. Artemov, A. S. Ershova, V. G. Buryndin et al. // Vestnik Tehnologicheskogo universiteta [Bulletin of the Technological University] – 2022. – V. 25. – № 5. – P. 65-69. – DOI 10.55421/1998-7072_2022_25_5_65. [in Russian]
4. Buryndin V.G. Izuchenie polucheniya drevesnyh i rastitel'nyh plastikov bez svjazujushhih v prisutstvii katalizatorov tipa polioxometallatov [Study of the production of wood and vegetable plastics without resins in the presence of catalysts such as polyoxometalates] / V.G. Buryndin, L.I. Bel'chinskaja, A.V. Savinovskih et al. // Lesotehnicheskij zhurnal [Forest Engineering Journal] – 2018. – Vol. 8. – № 1 (29). – P. 128–134. – DOI: 10.12737/article_5ab0dfc1e37185.35527284. [in Russian]
5. Ershova A.S. Ispol'zovanie othodov lesoparkovyh zon dlja polucheniya plastikov bez dobavlenija svjazujushhih veshhestv [Usage of waste forest park areas for obtaining plastics without the addition of resins] / A.S. Ershova, A.V.

Savinovskih, A.V. Artjomov et al. // *Lesy Rossii i hozjajstvo v nih* [Forests of Russia and forestry]. – 2019. – № 2 (69). – P. 62-70. [in Russian]

6. Mahdi E. Khalasa date palm leaf fiber as a potential reinforcement for polymeric composite materials / E. Mahdi, D. R. Hernández Ochoa, A. Vaziri et al. // *Composite Structures*. – 2021. – Vol. 265. – DOI 10.1016/j.compstruct.2020.113501.

7. Dias V. Biodegradable edible films of ripe banana peel and starch enriched with extract of *Eriobotrya japonica* leaves / V. Dias, M. Silva, M. C. Coutinho Macedo et al. // *Food bioscience* – 2020. – Vol. 38. – DOI 10.1016/j.fbio.2020.100750

8. Andrade R. M. Development and Characterization of Edible Films Based on Fruit and Vegetable Residues / R. M. Andrade, M. S. Ferreira, É. C. Gonçalves // *Journal of food science* – 2016. – Vol. 81. – P. 412-418. – DOI 10.1111/1750-3841.13192.

9. Cian R. E. Development of naturally activated edible films with antioxidant properties prepared from red seaweed *Porphyra columbina* biopolymers / R. E. Cian, P. R. Salgado, S. R. Drago et al. // *Food Chemistry* – 2014. – Vol. 146. – P 6-14. – DOI 10.1016/j.foodchem.2013.08.133.

10. Rehman S. Chapter 20 - Future Prospects of Algae-Based Materials / S. Rehman, M. Ali, M. Zuber et al. // *Algae Based Polymers, Blends, and Composites* – 2017. – P 687-691. – DOI 10.1016/B978-0-12-812360-7.00020-3.

11. Sayin S. Marine Algae-PLA composites as de novo alternative to porcine derived collagen membranes / S. Sayin, T. Kohlhaas, S. Veziroglu et al. // *Materials Today Chemistry* – 2020. – Vol. 17. – DOI 10.1016/j.mtchem.2020.100276.

12. Abdul Khalil H.P.S. Seaweed based sustainable films and composites for food and pharmaceutical applications: A review / H.P.S. Abdul Khalil, C.K. Saurabh, Y.Y. Tye et al. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. – Vol. 77. – P. 353-362. – DOI 10.1016/j.rser.2017.04.025.

13. Freile-Pelegrín Y. Biodegradable Polymer Blends and Composites from Seaweeds / Y. Freile-Pelegrín, T.J. Madera-Santana // *Handbook of Composites from Renewable Materials*. – 2017. – Vol. 1. – P. 419-438. – DOI 10.1002/9781119441632.ch98.

14. Maiti, S. Introductory Chapter: Seaweed-Derived Biomaterials / S. Maiti // *Seaweed materials*. – 2018.– P. 1-4. – DOI 10.5772/intechopen.82109.