

УДК678.05:579.69

Дослідження біодеградації полімерних композиційних матеріалів на основі термопластичного крохмалю

О.П. Неділько¹, К.М. Тимченко¹, Д.О. Мішуров²

¹Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
4, майдан Свободи, Харків, 61022, Україна

²Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
21, вул. Фрунзе, Харків, 61002, Україна

*Наведено результати дослідження біодеградації полімерних матеріалів на основі термопластичного крохмалю з різним вмістом монтморилоніту (ММТ) під впливом цвілевих грибів. При виконанні роботи використані стандартні методи визначення фізико-механічних властивостей композитів, інтенсивності розвитку грибів-біодеструкторів на поверхні досліджуваного матеріалу та втрати маси зразків наприкінці експерименту. Виявлено, що найбільшу активність щодо досліджуваних зразків проявляє гриб *Aspergillus niger* van Tieghem. Показано, що наповнення термопластичного крохмалю ММТ має сенс тільки за ступеня наповнення 1 %. Подальше наповнення ММТ призводить до зниження фізико-механічних властивостей композитів.*

Ключові слова: полімерний матеріал, термопластичний крохмаль, біодеградабельність, гриби-біодеструктори, ІЧ-спектри, фізико-механічні властивості.

Вступ.

Ідея створення біодеградабельних полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) у центрі уваги вчених всього світу вже понад 30 років, однак найбільш інтенсивні дослідження у цій області почали проводити протягом останнього десятиліття. Це пов'язано з тим, що використання синтетичних полімерних матеріалів у різних галузях промисловості зростає дуже швидко і практично некероване. Широке використання ПКМ зумовлено забезпеченням надійного захисту продукту від забруднення, пошкодження та розкладання, а також універсальністю застосування форм і колірної гами, дешевизною сировини та малою енергоємністю виробництва.

Натомість важливим недоліком таких матеріалів є необхідність використання для їх виготовлення вичерпних сировинних ресурсів, а також проблема утилізації матеріалів, які вже були використані. Як наслідок, виникла необхідність отримання біодеградабельних полімерів і ПКМ на їх основі, що зберігають експлуатаційні характеристики тільки протягом періоду використання, а потім зазнають фізико-хімічних і біологічних перетворень під впливом факторів навколишнього середовища і легко включаються у процеси метаболізму природних біосистем. Тому створення саме таких ПКМ, які мали б здатність до біодеградації, особливо актуально [1, 2].

Створення біодеградабельних ПКМ на основі

природних компонентів цікаве також повною відтвореністю та практичною необмеженістю сировини, що стає все більш перспективним у зв'язку з інтенсивним витрачанням у всьому світі джерел сировини (нафта і газ) для виробництва традиційних синтетичних ПКМ.

Слід зазначити, що серед багатьох кандидатів крохмалю – один з найбільш багатообіцяючих матеріалів для біодеградабельних ПКМ, оскільки він універсальний біополімер, з величезним потенціалом і низькою вартістю для використання у нехарчових галузях [3–5].

Значний інтерес представляє вивчення полімерних матеріалів на основі модифікованих шаруватих силікатів, які поширені та добре відомі як різні породи глини. Монтморилоніт – природний шаруватий алюмосилікат, який у незначних кількостях сильно підвищує всі фізико-хімічні властивості нанокомпозитів, отриманих з його використанням. Області застосування досліджених композиційних матеріалів різноманітні. Вони можуть бути використані у багатьох областях промисловості, зокрема у харчовій (наприклад при виготовленні одноразового посуду) та ін.

Метою цієї роботи є дослідження та розробка рецептур для виготовлення біодеградабельних ПКМ на основі термопластичного крохмалю із різним вмістом монтморилоніту, які мали б необхідний комплекс фізико-хімічних та експлуатаційних характеристик.

Слід також зазначити, що при розробці рецептур біодеградабельних полімерних матеріалів необхідними чинниками є забезпечення належного рівня технологічних та експлуатаційних властивостей, а також собівартості таких матеріалів.

Об'єкти і методи дослідження.

В роботі використовували термопластичний крохмаль (ТПК) із різним вмістом монтморилоніту (ММТ, Na-PGV, Aldrich), який був використаний як наповнювач [6].

Для приготування термопластичного крохмалю використовували кукурудзяний крохмаль, дистильовану воду і гліцерин за співвідношення 5/2/3. Компоненти суміші були зважені на електронних вагах і ретельно перемішані. Готову полімерну композицію залишали на 1 год. для набрякання крохмалю. Потім суміш пропускали крізь одношнековий лабораторний екструдер ($L/D=20$) за температури 110 °С. На виході з екструдера екструдатом наповнювали стандартні форми для фізико-механічних випробувань, внутрішні поверхні яких попередньо змащували вазеліном.

Для дослідження готували три (або чотири) серії зразків вихідного ТПК і ПКМ із вмістом наповнювача 1,0 (ТПК+1% ММТ); 2,5 (ТПК+2,5% ММТ) і 5,0 % мас. (ТПК+5% ММТ).

Випробування щодо здатності цвілевих грибів викликати біодеградацію досліджуваних матеріалів за умов, оптимальних для їх розвитку, проводили згідно з ГОСТом 9.049-91 [7] за методами 1 і 2.

Як тест-об'єкти використовували чисті культури грибів *Aspergillus niger* van Tieghem, *Penicillium chrysogenum* Thom та *Trichoderma viridescens* (A.S. Hone et H.S. Will.) Jaklitsch et Samuels, які вирощували на живильному середовищі Чапека-Докса. Інокуляцію поверхні зразків, заздалегідь очищених етиловим спиртом від зовнішніх забруднень, здійснювали за допомогою суспензії спор цих грибів із концентрацією 2 млн/см³ у воді (метод 1) та у водному розчині мінеральних солей рідкого середовища Чапека-Докса (3 г NaNO₃; 0,7 г KH₂PO₄; 0,3 г K₂HPO₄·3H₂O; 0,5 г MgSO₄·7H₂O; 0,5 г KCl; 0,01 г FeSO₄·7H₂O розчиняли в 1 л дистильованої води) (метод 2). Суспензію спор спочатку готували для кожного виду тест-культури окремо, а потім змішували в рівних частинах. Інокулят наносили шляхом рівномірного обприскування зразків, розміщених у стерильних чашках Петрі, які потім переносили в ексікатори зі стерильною водою. Контрольні зразки за методом 1 піддавали впливу тільки вологи, а за методом 2 – водного розчину мінеральних солей середовища Чапека-Докса та вологи. Культивування здійснювали за температури 24±1 °С та відносної вологості понад 90 %. Тривалість випробування становила 28 діб.

Інтенсивність розвитку грибів-біодеструкторів на поверхні зразків оцінювали за 6-бальною шкалою ГОСТу 9.048-89 [8].

Таблиця 1. Інтенсивність розвитку цвілевих грибів на поверхні зразків

Зразок	Інтенсивність розвитку, бал	
	Метод 1	Метод 2
ТПК	3	5
ТПК+1% ММТ	3	5
ТПК+2,5% ММТ	4	5
ТПК+5% ММТ	5	5

Для оцінки біодеградації полімеру цвілевими грибами враховували різницю маси зразків до та після експерименту, а також за допомогою фотофіксації здійснювали візуальне спостереження зміни цілісності досліджуваного матеріалу.

Визначення ступеня розкладання цих зразків кожним видом гриба окремо проводили за умов поверхневого рідкофазного культивування тест-об'єктів на штучному живильному середовищі Чапека-Докса без вмісту вуглеводів (метод 3). В колби, наповнені 50 мл середовища, поміщали по одному продезинфікованому спиртом зразку та засівали 1 мл спорової суспензії (титр 2 млн/см³) однієї тест-культури. Контрольні зразки піддавали впливу тільки рідкого живильного середовища. Культивували в термостаті за температури 24±1 °С протягом 60 діб.

Після завершення випробувань зразки виймали, відмивали від міцелію та підсушували на фільтрувальному папері, а потім зважували на аналітичних терезах з точністю до четвертого знака.

ІЧ-спектри досліджуваних ПКМ були отримані на ІЧ-спектрофотометрі Spectrum One (Perkin Elmer) у діапазоні 400 – 4000 см⁻¹. Зразки готували у вигляді таблеток з КВг.

Визначення фізико-механічних властивостей зразків проводили відповідно до ГОСТів [9, 10].

Статистичну обробку отриманих результатів здійснювали з використанням дисперсійного аналізу та

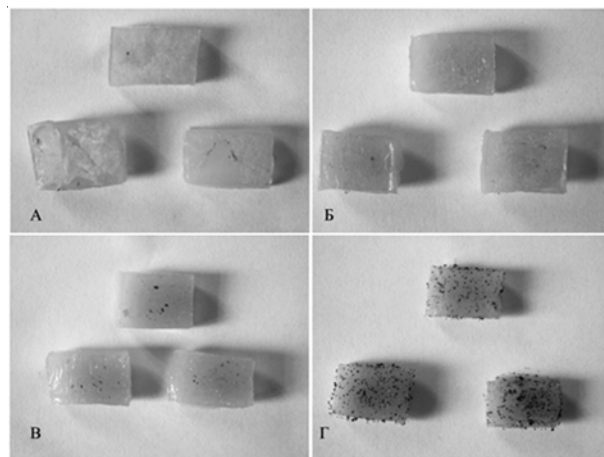


Рис. 1. Характер розвитку цвілевих грибів на поверхні зразків за методом 1: ТПК (а); ТПК+1% ММТ (б); ТПК+2,5% ММТ (в); ТПК+5% ММТ (г)

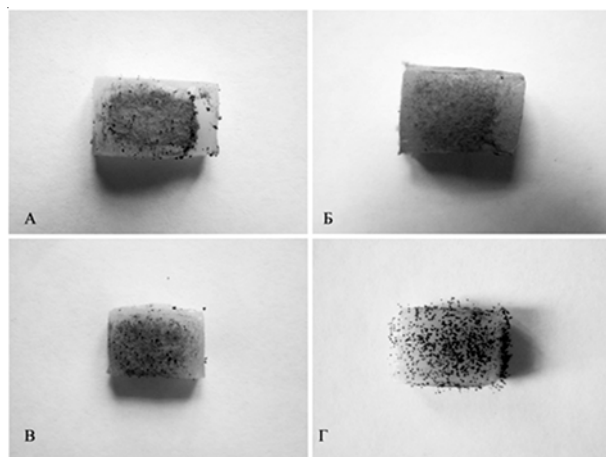


Рис. 2. Характер розвитку цвілевих грибів на поверхні зразків за методом 2: ТПК (а); ТПК+1% ММТ (б); ТПК+2,5% ММТ (в); ТПК+5% ММТ (г)

критерію Стюдента. Розрахунки проводили за допомогою програми Statistica 6.0.

Результати дослідження та їх обговорення.

Інтенсивність розвитку цвілевих грибів на поверхні зразків залежно від методу інокулювання наведена в табл. 1.

Так під час зараження зразків за методом 1 відмічено дещо нижчий ріст грибів на ТПК і ТПК+1%ММТ, що відповідало 3 балам шкали обліку. Зі збільшенням відсоткового вмісту ММТ від 2,5 до 5,0 % інтенсивність розвитку грибів становила 4 і 5 балів відповідно (рис. 1).

За наявності мінерального забруднення досліджуваного матеріалу (метод 2) розвиток мікроміцетів на поверхні всіх зразків відповідав максимальним 5 балам за шкалою (рис. 2).

Після закінчення випробувань на зразках у кожному випадку спостерігали утворення міцелію і спорношення всіх тест-культур, серед яких переважали *Aspergillus niger* та *Penicillium chrysogenum*. Зростання гриба з роду триходерм на поверхні досліджуваних ПКМ було незначне.

Згідно з ГОСТом 9.049-91, всі випробувані зразки за методом 1 містять достатню кількість поживних речовин, що сприяють розвитку цвілевих грибів на їх поверхні за умов підвищеної вологи. Результати випробування зразків за методом 2 вказують на те, що за умов мінерального забруднення та підвищеної вологи ці матеріали не проявляють стійкості до ураження

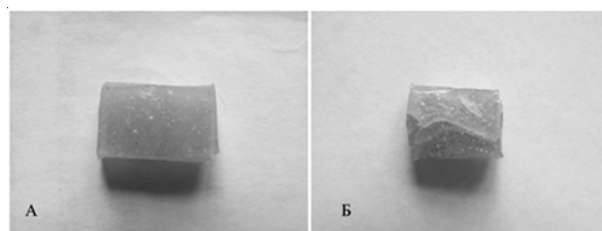


Рис. 3. Вплив вологи на контрольні зразки ТПК+2,5% ММТ за методом 1: до (а) та після експерименту (б)

цвілевими грибами.

Однак про біодеградацію зразків не можна судити тільки за розвитком тест-об'єктів на їх поверхні, тому можливість утилізації ПКМ цвілевими грибами визначали за допомогою встановлення втрати маси зразків наприкінці експерименту (табл. 2).

Необхідною умовою проведення цих досліджень є наявність вологи. Волога як агресивне середовище може впливати на полімерний матеріал. На рис. 3 видно результати впливу вологи на зовнішній вигляд контрольних зразків. Крім деформування матеріалу відбулася і втрата їх маси (табл. 2). Усі контрольні зразки з ММТ за методом 1 втратили менше маси, ніж зразки тільки з термопластичного крохмалю. Щодо методу 2, то істотна відмінність щодо цього показника була в контролі між ТПК і ТПК+2,5% ММТ. Як за методом 1, так і за методом 2 зразки із вмістом наповнювача 5 % під впливом вологи втратили більше маси, ніж зразки з 1,0 і 2,5 %-вим вмістом ММТ.

Отже, під впливом абіотичних факторів, таких як надмірна волога та температура, досліджувані композити зазнали змін, що можливо пов'язано з вимиванням пластифікатора за цих умов.

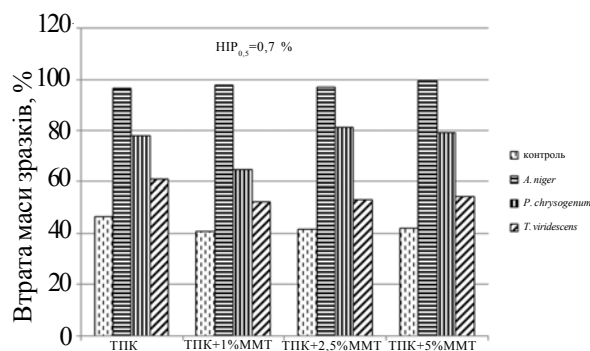


Рис. 4. Біодеградація зразків за методом 3

Таблиця 2. Втрата маси зразків

Зразок	Втрата маси зразків, %			
	Метод 1		Метод 2	
	контроль	дослід	контроль	дослід
ТПК	30,8	31,8	29,2	28,9
ТПК+1% ММТ	24,3	29,1	25,8	28,0
ТПК+2,5% ММТ	22,7	28,5	22,1	25,1
ТПК+5% ММТ	29,4	30,3	30,2	27,5
NIP_{05}	1,4		3,8	

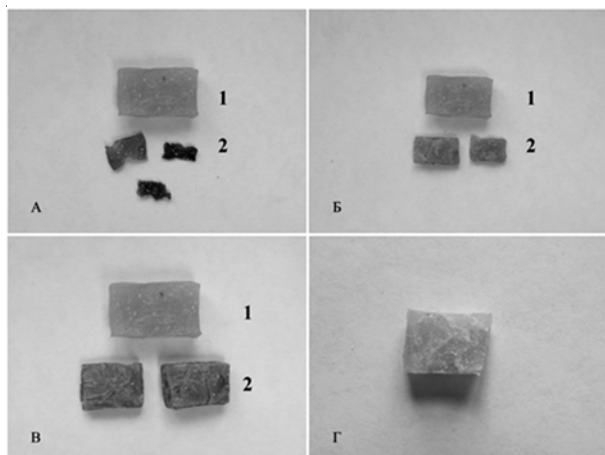


Рис. 5. Зразки ТПК+2,5% ММТ вихідні (1) і після зараження (2): *Aspergillus niger* (а); *Penicillium chrysogenum* (б); *Trichoderma viridescens* (в); контроль за методом 3 (г)

Із табл. 2 видно, що інокулювання зразків спорами цвілевих грибів у воді (метод 1) істотно вплинуло на втрату маси тільки дослідних зразків із вмістом 1,0 і 2,5 % ММТ у порівнянні з контрольними. Слід зазначити, що зразки з нанонаповнювачем після зараження їх цвілевими грибами втратили менше маси, ніж зразки тільки на основі термопластичного крохмалю. Незважаючи на те, що за методом 2 на поверхні досліджуваних полімерів інтенсивність розвитку тест-об'єктів відповідала максимальним 5 балам шкали обліку, це істотно не вплинуло на втрату їх маси в досліді (табл. 2). Можна припустити, що незначна втрата маси зразків за цим методом зумовлена тим, що розвиток міцелію грибів здійснювався спочатку за рахунок мінерального живлення середовища, а вже пізніше за рахунок складових матеріалу та невеликої тривалості досліді (28 діб).

Отже, наявність на поверхні зразків додаткових джерел живлення істотно не вплинула на біодеградацію досліджуваного матеріалу мікроміцетами.

На рис. 4, 5 наведено результати випробувань зразків на можливість їх біодеградації тест-об'єктами за умов рідкого живильного середовища (метод 3). Отримані дані вказують на те, що види грибів, які використовували в роботі, не однаково впливали на біодеградацію зразків за даних умов культивування. Виявлена залежність втрати маси зразків від виду цвілевого гриба. Так, найбільші зміни вихідного стану ПКМ відбулися після їх культивування з грибом *Aspergillus niger*, де втрата маси зразків становила від 96,5 до 99,6 % (залежно від складу ПКМ), меншою була втрата з *Penicillium chrysogenum* – 65,0–81,3 %, а з *Trichoderma viridescens* вона становила 52,4–61,3 %. Таке співвідношення впливу різних видів цвілевих грибів було характерне для всіх чотирьох зразків.

Оскільки втрата маси контрольних зразків, які піддавали впливу тільки живильного середовища, становила від 40,9 до 46,5 %, то можна припустити, що друга

частина втрати маси є результатом деструктивного впливу на них цвілевих грибів. Оскільки гриби культивували на середовищі Чапека-Докса без вуглеводу, то отримані результати вказують на те, що ці мікроміцети як вуглеводне джерело живлення використовували крохмаль, який входить до складу зразків. Найбільшу агресивність *Aspergillus niger* серед тест-об'єктів щодо зразків можна пояснити тим, що цей вид гриба відрізняється більш різноманітною біохімічною активністю, ніж інші два види.

Слід зазначити, що введення ММТ у зразки із вихідного ТПК істотно не вплинуло на їх біодеградацію цвілевим грибом *Aspergillus niger*. Крім того, під впливом *Trichoderma viridescens* втрата маси зразків ПКМ, що містять 1,0 і 2,5 % ММТ, була дещо меншою, ніж втрата маси вихідного ТПК (рис. 4).

Після проведених досліджень зразки не тільки втратили масу, а й набули нових морфологічних ознак: деформувалися та змінили колір під впливом ферментів грибів, що також вказує на процеси деградації (рис. 5).

Оскільки β -D-глюкоза є мономером крохмалю і може перебувати у двох формах – циклічній (піранозній) та ациклічній, то аналіз ІЧ-спектрів базувався на виявленні відповідних смуг поглинання.

Із наведених ІЧ-спектрів (рис. 6) для вихідних ПКМ на основі ТПК видно, що для всіх зразків характерна широка смуга поглинання в інтервалі 3000–3626 cm^{-1} , яка належить до ОН-валентних і деформаційних коливань вільної та зв'язаної води. Поглинання 2932 cm^{-1} пов'язане з асиметричними і симетричними валентними коливаннями СН-груп. Смуги поглинання в області 1360–1460 cm^{-1} відповідають деформаційним коливанням зв'язку С–Н. Виражена широка смуга за 1040 cm^{-1} відповідає валентним коливанням Si–O–Si тетрадрів кремній-кисневого каркасу наповнювача.

Крім того, в наведених ІЧ-спектрах наявна смуга

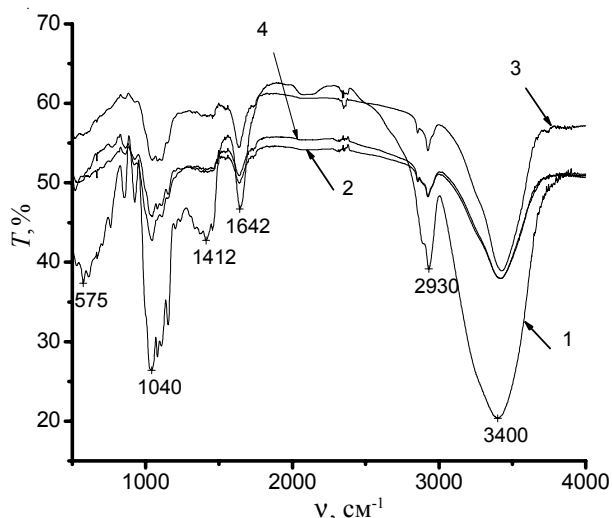


Рис. 6. ІЧ-спектри композицій перед впливом пліснявих грибів: 1 – ТПК; 2 – ТПК+1% ММТ; 3 – ТПК+2,5% ММТ; 4 – ТПК+5% ММТ

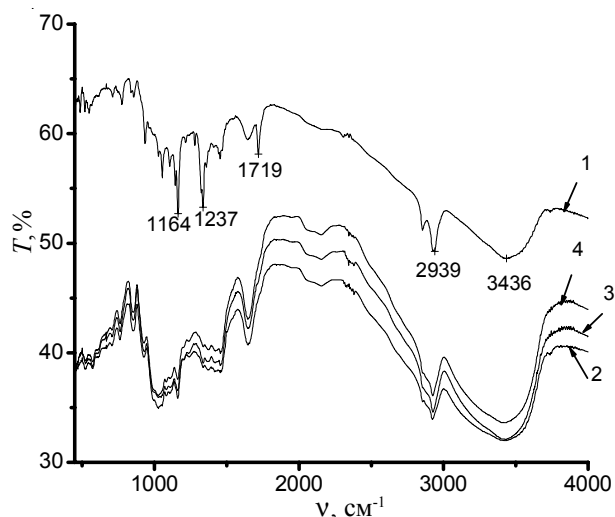


Рис. 7. ІЧ-спектри композицій після впливу цвілевих грибів за методом 1: 1 – ТПК; 2 – ТПК+1% ММТ; 3 – ТПК+2,5% ММТ; 4 – ТПК+5% ММТ

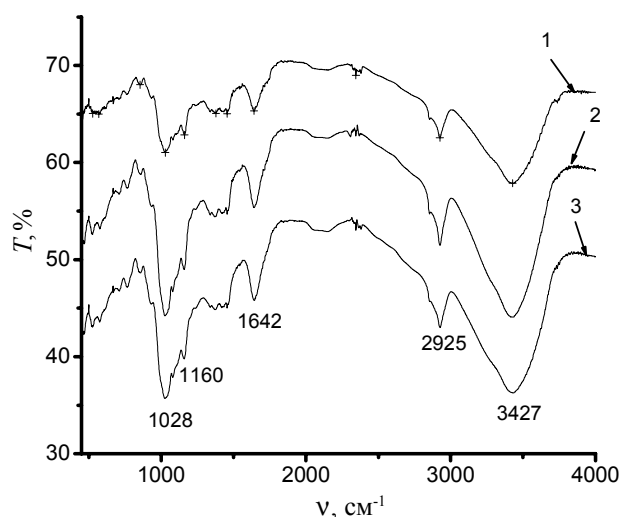


Рис. 9. ІЧ-спектри композицій після впливу *Aspergillus niger* за методом 3: 1 – ТПК; 2 – ТПК+1% ММТ; 3 – ТПК+2,5% ММТ; 4 – ТПК+5% ММТ

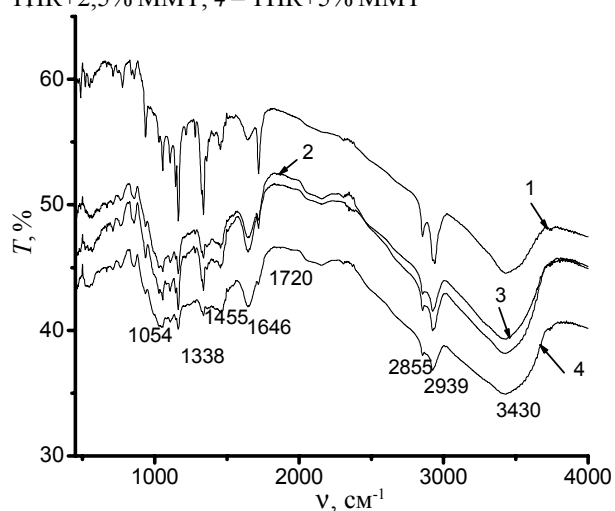


Рис. 8. ІЧ-спектри композицій після впливу цвілевих грибів за методом 2: 1 – ТПК; 2 – ТПК+1% ММТ; 3 – ТПК+2,5% ММТ; 4 – ТПК+5% ММТ

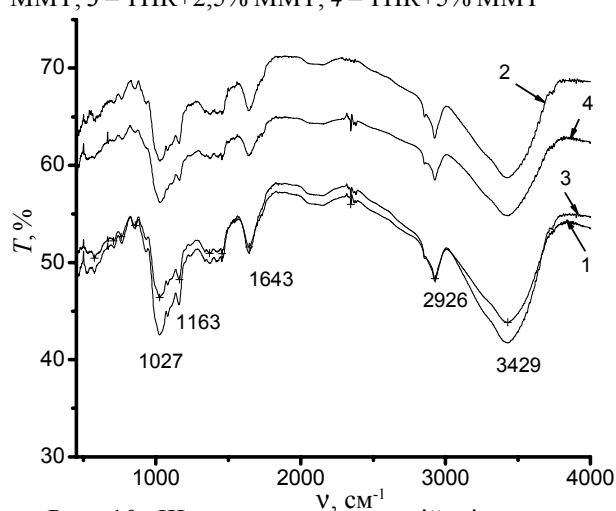


Рис. 10. ІЧ-спектри композицій після впливу *Penicillium chrysogenum* за методом 3: 1 – ТПК; 2 – ТПК+1% ММТ; 3 – ТПК+2,5% ММТ

поглинання близько 1642 cm^{-1} , яка, на нашу думку, відповідає поглинанню карбонільної групи ациклічної форми глюкози, що утворюється при частковій деградації нативного крохмалю в процесі його переробки у ТПК [11].

Після впливу цвілевих грибів за методом 1 (рис. 7), в ІЧ-спектрах ПКМ спостерігали смуги поглинання в інтервалі $1640\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$, а також складну смугу поглинання в інтервалі $1020\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$, характерні для валентних коливань карбонільної групи $\beta\text{-D}$ -глюкози, що перебуває в ациклічній формі, та етерової групи $\beta\text{-D}$ -глюкози, що перебуває у циклічній (піранозній) формі у вигляді циклічного напівацеталю.

Слід також зазначити, що зсув смуги поглинання карбонільної групи зумовлений довжиною зв'язку С-О.

Аналогічну ситуацію спостерігали в ІЧ-спектрах ПКМ після впливу цвілевих грибів за іншими методами (рис. 8–11).

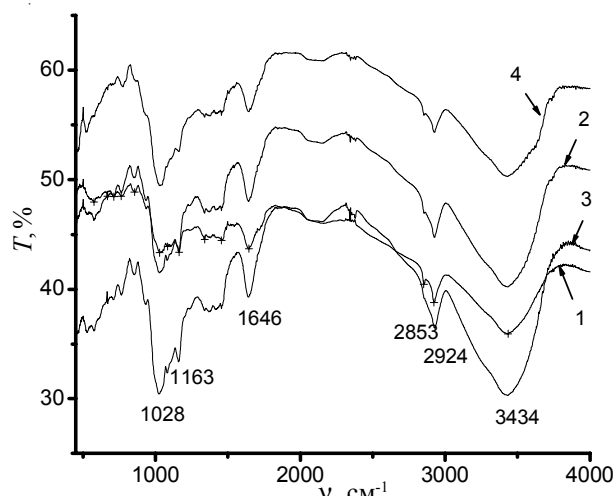


Рис. 11. ІЧ-спектри композицій після впливу *Trichoderma viridescens* за методом 3: 1 – ТПК; 2 – ТПК+1% ММТ; 3 – ТПК+2,5% ММТ; 4 – ТПК+5% ММТ

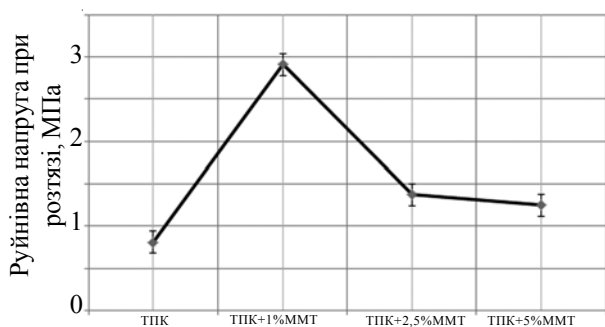


Рис. 12. Залежність руйнівної напруги композитів при розтязті від вмісту ММТ

Для підтвердження гідролізу крохмалю з утворенням глюкози була проведена реакція Троммера, основана на тому, що розчини глюкози в лужному середовищі відновлюють при нагріванні оксид купруму (II) до геміоксиду купруму, а самі окиснюються до альдонових кислот. Проведена реакція Троммера для вихідного термопластичного крохмалю показала, що в ТПК вільних альдегідних груп немає (проба Троммера негативна).

Отже, біодеградабельність ПКМ підтверджується і проведеними дослідженнями зразків за допомогою ІЧ-спектроскопії.

Дослідження фізико-механічних властивостей показали, що залежність руйнівної напруги зразків при розтязті від ступеня наповнення має нелінійний характер (рис. 12).

Для зразка з ненаповненого ТПК значення руйнівної напруги при розтязті становить 0,81 МПа. Із вмістом наповнювача 1% спостерігали різке збільшення значення руйнівної напруги при розтязті (2,91 МПа), а при подальшому збільшенні ступеня наповнення – її зменшення. Так, для зразків ПКМ із ступенем наповнення 2,5 і 5,0 % значення руйнівної напруги при розтязті становлять 1,37 та 1,25 МПа відповідно.

Такий результат можна пояснити згідно з теорією перколяції. Будь-яку систему можна подати у вигляді дискретної ґратки, у якій дисперсна фаза утворює кластери. При збільшенні вмісту дисперсної фази її частинки об'єднуються у безперервні кластери і формують зв'язну сітку. Концентрація, за якої розмір зв'язного кластера досягає розміру системи, відповідає порогу перколяції. В області порогу перколяції (1% ММТ) відбувається різка зміна фізико-механічних характеристик системи, і цей перехід може бути охарактеризований як геометричний фазовий перехід другого роду [12–14].

Також слід зазначити, що відносно подовження при

Література

1. Larionov V.G. Samorazlagayushiesja polimernye materialy [Self-degrading polymer materials], *Plasticheskie massy*, 1993, no. 4: 36-39 (in Russian).
2. Fomin V.A., Guzev V.V. Biorazlagaemye polimery,

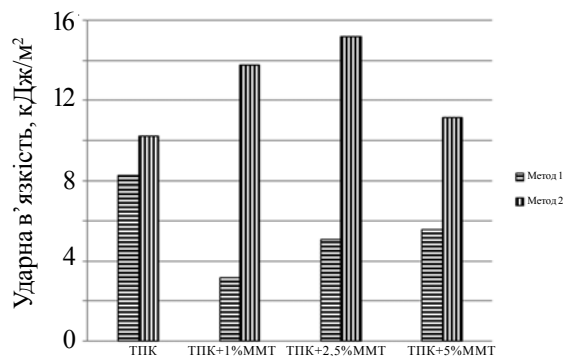


Рис. 13. Випробування зразків на ударну в'язкість без надрізу

розтягуванні зі збільшенням вмісту наповнювача зменшувалось від 30 до 20 %.

Дослідження зразків на ударну в'язкість і статичний вигин на приладі типу Динстат здійснити не вдалось у зв'язку з еластичністю зразків. Тільки після впливу на зразки вологи і цвілевих грибів вони стали більш ламкими (у зв'язку з біодеградацією). Для таких зразків (після впливу грибів за методами 1 і 2) були проведені дослідження на ударну в'язкість (рис. 13).

Ударна в'язкість полімерних нанокompозитів після впливу грибів становила від 3 до 15 кДж/м². Найменшу ударну в'язкість мали зразки після випробувань за методом 1, а найбільшу – за методом 2. Істотної залежності зменшення або збільшення ударної в'язкості від концентрації наповнювача не виявлено.

Висновки.

Отже, було досліджено біодеградабельність ПКМ на основі термопластичного крохмалю і ММТ. У результаті досліджень впливу мікроміцетів на композити встановлено, що отримані ПКМ біодеградабельні щодо цвілевих грибів *Aspergillus niger*, *Penicillium chrysogenum* і *Trichoderma viridescens*. Найбільшу активність щодо досліджених ПКМ на основі ТПК і ММТ проявляє гриб *Aspergillus niger*. Виявлено, що наповнення термопластичного крохмалю ММТ має сенс тільки за ступеня наповнення 1 %. Подальше наповнення ММТ призводить до зниження фізико-механічних властивостей. Показано, що руйнівна напруга при відносному подовженні зі збільшенням концентрації наповнювача зменшується. Отримані результати свідчать не тільки про наукову, а й про практичну значимість проведених досліджень.

Автори статті висловлюють вдячність асистенту Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна Яцюк Ірині Ігорівні за підготовку ілюстрованого матеріалу до публікації.

sostojanie i perspektivy ispolzovanija [Biodegradable polymers, state of art and perspectives], *Plasticheskie massy*, 2001, no. 2: 42-46 (in Russian).

3. Alyoshin A.A., Panov Y.T., Kudryavtseva Z.A.

- Biorazrushaemaja polymernaja kompositsija [Biodegradable polymer composition], *Sovremennye naukoemkie tekhnologii*, 2007, no. 6: 29-31 (in Russian).
4. *Krzhan A.S., Osipov I.T.* Biorazlagaemye polimery i plastiki [Biodegradable polymers and plastics], *Novye khimicheskie tekhnologii*, 2009, no. 9: 2 (in Russian).
5. *Kryazhev V.N., Romanov V.V., Shirokov V.A.* Poslednie dostizhenija khimii i tekhnologii proizvodnykh krakhmala [Recent achievements of chemistry and technology of starch derivatives], *Khinia rastitel'nogo syrja*, 2010, no. 1: 5-12.
6. *Suslin M., Nedilko O., Mishurov D.* The influence of alkylammonium modified clays on the fungal resistance and biodeterioration of epoxy-clay nanocomposites. *J. Internat. Biodeter. & Biodegrad.* 2016. 110: 136-140.
7. GOST 9.049-91 ESZSK. Materialy polimernye i ikh komponenty. Metody ispytanij na stojkost' k vozdejstvuju plesnevykh gribov [National state standard GOST 9.049-91 USCAP. Polymer materials and components. Methods of testing for resistance to mould fungi].
8. GOST 9.048-89 ESZSK. Izdelija tekhnicheskie. Metody ispytanij na stojkost' k vozdejstvuju plesnevykh gribov [National state standard GOST 9.048-89 USCAP. Product specifications. Methods of testing for resistance to mould fungi].
9. GOST 14235-69. Plastmassy. Metod opredelenija udarnoj vjazkosti na pribore tipa Dinstat. [National state standard GOST 14235-69. Plastics. The method of impact strength measuring using the Dinstat device].
10. GOST 17036-71. Plastmassy. Metod ispytaniya na izgib na pribore tipa Dinstat [Plastics. The method of bend-over testing using the Dinstat device].
11. *Medhat Ibrahim, Moussa Alaam, Hanan El-Haes, Abraham F. Jalbout, Aned de Leon.* Analysis of the structure and vibrational spectra of glucose and fructose. *Ecl. Quim., Sro Paulo.* 2006. 31(3): 15-21.
12. *Tarasevich Y.Y.* Perkolatsija: teorija, prilozhenija, algoritmy: Uchebnoe posobije [Percolation: the theory, applications, algorithms: Textbook], M: Editorial URSS, 2002, 112 (in Russian).
13. *Efros A.L.* Fizika i geometrija besporjadka [Physics and geometry of disorder], M: Nauka, 1982, 176 (in Russian).
14. *Snarskii A.A., Bezsudnov I.V., Sevryukov V.A.* Processy perenosa v makroskopicheski neuporjzdochennykh sredakh: ot teorii srednego polja fo perkoljatsii [Transport processes in macroscopically disordered media: from the mean-field theory to percolation], M: LKI, 2007, 304 (in Russian).

Надійшла до редакції 31 січня 2017 р.

Исследование биодegradации полимерных композиционных материалов на основе термопластичного крахмала

О.П. Неделько¹, К.М. Тимченко¹, Д.А. Мишуров²

¹Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

4, площадь Свободы, Харьков, 61022, Украина

²Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

21, ул. Фрунзе, Харьков, 61002, Украина

*Приведены результаты исследования биодegradации полимерных материалов на основе термопластичного крахмала с различным содержанием монтмориллонита (ММТ) под влиянием плесневых грибов. При выполнении работы использованы стандартные методы определения физико-механических свойств композитов, интенсивности развития грибов-биодеструкторов на поверхности исследуемого материала и потери массы образцов в конце эксперимента. Выявлено, что наибольшую активность по отношению к исследуемым образцам проявляет грибок *Aspergillus niger* van Tieghem. Показано, что наполнение термопластичного крахмала ММТ имеет смысл только при степени наполнения 1 %. Дальнейшее наполнение ММТ приводит к снижению физико-механических свойств композитов.*

Ключевые слова: полимерный материал, термопластичный крахмал, биодegradабельность, грибы-биодеструкторы, ИК-спектры, физико-механические свойства.

Study of biodegradation of polymer thermoplastic starch-derivative composite materials

O.P. Nedilko¹, K.M. Tymchenko¹, D.A. Mishurov²

¹V.N. Karazin Kharkiv National University

4, Svobody square, Kharkiv, 61022, Ukraine

²National Technical University «Kharkiv Polytechnical Institute»

21, Frunze str., Kharkiv, 61002, Ukraine

*The results of the biodegradation study of thermoplastic starch-derivative polymers with different content of montmorillonite (MMT) under the influence of mold fungi are presented. Standard methods for evaluation of the physical and mechanical properties of the composites, the growth rate of biodestructor fungi on the surface of test material samples and the weight loss at the end of the experiment were used. It was shown that resulting polymer composite materials are biodegradable by the *Aspergillus niger*, *Penicillium chrysogenum* and *Trichoderma viridescens* fungi. Under conditions of mineral contamination and high moisture, the given materials showed no resistance to these fungi. In the end of the experiment the samples not only lost weight but gained new morphological features: lost their shape and changed color under the influence of fungal enzymes, which also indicates the process of degradation. Biodegradability of given composite materials was confirmed by infrared spectroscopy. *Aspergillus niger* was found to be the most active toward the test samples. It was shown that the filling of thermoplastic starch with montmorillonite is useful only with the filling rate of 1 %. Further filling with MMT decreases the physical and mechanical properties of the composites.*

Keywords: polymer material, thermoplastic starch, biodegradability, biodestructor fungi, IR-spectrs, physical and mechanical properties.