

УДК 678.05:579.69

Д. О. МІШУРОВ, В. Л. АВРАМЕНКО, Г. О. ПОПОВА, Т. І. ПРУДНИКОВА, О. П. НЕДІЛЬКО

## ДОСЛІДЖЕННЯ БІОДЕГРАДАЦІЇ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОЛІЕТИЛЕНУ НИЗЬКОЇ ГУСТИНИ ТА ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО КРОХМАЛЮ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків  
Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна

У статті наведено результати досліджень біодеградабельних і фізико-механічних властивостей композицій поліетилен низької густини-термопластичний крохмаль. При виконанні роботи застосовувались методи визначення біодеградації за зменшенням маси зразків, ступенем розвитку цвілевих грибів на зразках, випробування ударної в'язкості, випробування на статичний вигин. Встановлено, що вміст термопластичного крохмалю у кількості 10–20 мас.% створює сприятливі умови для ураження його цвілевим грибом, не погіршуючи фізико-механічних властивостей композицій.

### **Вступ**

Високі темпи зростання виробництва та споживання пластмас, що характерні для розвинених країн, обумовили виникнення відносно нової проблеми: всезростаюча кількість твердих побутових відходів, що накопичуються і забруднюють навколишнє середовище. Вагому частку цих відходів складають полімери.

Одним із напрямів вирішення цієї проблеми є створення біодеградабельних полімерних матеріалів на основі синтетичних полімерів і природних біодеградабельних компонентів, які б мали спроможність руйнуватися під дією факторів навколишнього середовища.

Зараз відома велика кількість робіт, присвячених створенню такого роду біодеградабельних композитів, описані способи отримання та сфери їх можливого застосування, описані мікроміцети, які спроможні руйнувати дані матеріали [1–3]. Однак, до цього часу не здійснювалось систематичних дослідження, які б розкрили значення різних чинників, які впливають на процес біодеструкції (температура, кисень, волога та вплив мікроорганізмів).

Залишається невирішеною також низка питань, які мають відношення до змін у надмолекулярній структурі та властивостях полімерної матриці при введенні природної добавки, а також у результаті довготривалого впливу факторів навко-

лишнього середовища (температури, кисню, вологи, мікроміцетів). Застосування методів, прийнятих у мікології, а також фізико-механічних методів дозволяє розширити уявлення про біодеградацію полімерних композиційних матеріалів.

Метою даної роботи було дослідження впливу складу композицій поліетилен низької густини—термопластичний крохмаль на їх біодеградабельні та фізико-механічні властивості

#### Експериментальна частина

Як об'єкти досліджень в роботі використовували поліетилен низької густини (ПЕНГ) LDPE PG 7008 (Dow Plastics) і термопластичний крохмаль (ТПК).

Для приготування термопластичного крохмалю використовували кукурудзяний крохмаль (ДСТУ 3976), дистильовану воду і гліцерин у співвідношенні компонентів 100:70:30 відповідно. Компоненти суміші зважували згідно з рецептурою та попередньо перемішували вручну при температурі 30–40°C. Потім суміш змішували у одношнековому лабораторному екструдері (відношення L/D=20) при температурі 150°C. На виході з екструдера екструдат гранулювали.

Готували серію зразків із співвідношенням компонентів ПЕНГ/ТПК: 100:0; 90:10; 80:20; 70:30; 60:40; 50:50. Для кращої сумісності компонентів у композиції додавали малеїновий ангідрид (1,0 мас. %). Гомогенізацію суміші виконували у одношнековому лабораторному екструдері (відношення L/D=20) при температурі 150°C. Сформовані зразки мали такі розміри 15×10×4 мм.

Як біологічні об'єкти досліджень використовували тест-культуру грибів-біодеструкторів: *Aspergillus niger van Tiegh* [4]. Для вивчення ступеня розвитку пліснявих грибів на зразках плівки при культивуванні на агаризованих поживних середовищах використовували три середовища: Чапека-Докса (імітація органічного забруднення), Чапека-Докса (без глюкози — відсутність джерела вуглеводів) та голодний агар (відсутність поживних речовин). Поживні середовища розливали по 15 мл у стерильні чашки Петрі. Після застигання агару зразки поміщали стерильним пінцетом у центр чашок і засівали поживне середовище тест-культурою пліснявих грибів *Aspergillus niger van Tiegh*. Чашки закривали у стерильні конверти та поміщали у термостат і ексікатор при температурі 22°C та відносній вологості 90%. Паралельно з визначенням ступеня розвитку грибів на поживному середовищі та зразках плівки виконували фотознімання за допомогою цифрового фотоапарата.

Для вивчення ступеня розкладення зразків пліснявими грибами (їх мікологічної біодеградації) виконували дослідження на рідких поживних середовищах Чапека-Докса та Чапека-Докса (без глюкози), аналогах агаризованих. Після приготування рідкі поживні середовища розливали по 50 мл у колби на 100 мл, закривали пробками та здійсню-

вали оброблення за допомогою автоклава. Після цього середовища охолоджували, поміщали у них попередньо зважені зразки і засівали тест-культурою пліснявих грибів *Aspergillus niger van Tiegh*. Колби зі зразками поміщали у термостат при 22°C на три місяці. Після експерименту зразки виймали, відмивали від міцелію та підсушували на фільтрувальному папері. Висушені зразки зважували на аналітичних терезах з точністю до четвертого знака.

Визначення ударної в'язкості (ГОСТ 4647) та руйнівного напруження при вигині (ГОСТ 4648) здійснювали на приладі типу Динстат для зразків з надрізом.

За результат приймали середнє значення з п'яти випробувань.

#### Результати та їх обговорення

Для вивчення ураження цвілевим грибом *Aspergillus niger van Tiegh* зразків ПЕНГ без наповнювача та з додаванням ТПК, виконували культивування їх на двох агаризованих середовищах: Чапека-Докса з глюкозою (імітація органічного забруднення) і Чапека-Докса без глюкози (джерелом вуглеводів для гриба був крохмаль).

При культивуванні на середовищі Чапека-Докса з глюкозою поражилися зразки ПЕНГ з додаванням ТПК. Ступінь розвитку гриба на зразках з додаванням 30–50% ТПК був сильніше, ніж з 10, 20% і склав 3 і 4 балів, тобто вони були негрибостійкими (табл. 1). На поживному середовищі і зразках відмічено добре зростання гриба в порівнянні з вихідним ПЕНГ (рис. 1).

Таблиця 1

Грибостійкість зразків

№ зразка	Найменування зразків	Ступінь біологічного обростання, в балах	Характеристика за ГОСТ
1	Вихідний ПЕНГ	0	Грибостійкий
2	ПЕНГ+10% ТПК	0	Грибостійкий
3	ПЕНГ+20% ТПК	2	Грибостійкий
4	ПЕНГ+30% ТПК	3	Негрибостійкий
5	ПЕНГ+40% ТПК	4	Негрибостійкий
6	ПЕНГ+50% ТПК	4	Негрибостійкий

У результаті здійснених досліджень було встановлено, що зразки вихідного ПЕНГ та з додаванням 10 і 20% ТПК після культивування їх на двох середовищах із цвілевим грибом *Aspergillus niger van Tiegh* не втрачали своєї початкової маси (табл. 2–3). У зразках ПЕНГ з додаванням ТПК в концентрації від 30 до 50% відбувалася втрата маси від початкової на 26–41%. Кращими були

варіанти досліду при культивуванні на поживному середовищі без глюкози, де гриб використовував крохмаль як вуглевод.

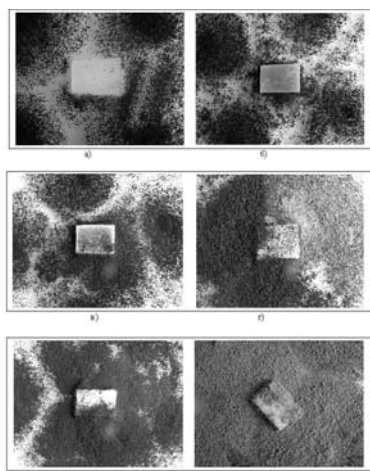


Рис. 1. Характер зростання *Aspergillus niger van Tiegh.* На поживному середовищі Чапека-Докса зі зразками: а – ПЕНГ; б – ПЕНГ+10% ТПК; в – ПЕНГ+20% ТПК; г – ПЕНГ+30% ТПК; д – ПЕНГ+40% ТПК; е – ПЕНГ+50% ТПК

Таблиця 2

Втрати маси зразків під впливом *Aspergillus niger van Tiegh* при культивуванні на рідкому живильному середовищі Чапека-Докса (з глюкозою)

№ зразка	Найменування зразків	Маса зразків, г		Втрата маси %
		до експерименту	після експерименту	
1	Вихідний ПЕНГ	0,4845	0,4845	0
2	ПЕ+10% ТПК	0,5483	0,5483	0
3	ПЕ+20% ТПК	0,5410	0,5410	0
4	ПЕ+30% ТПК	0,4965	0,3663	26,2
5	ПЕ+40% ТПК	0,5203	0,3485	33,0
6	ПЕ+50% ТПК	0,5769	0,3641	37,0

Таблиця 3

Втрати маси зразків під впливом *Aspergillus niger van Tiegh* при культивуванні на рідкому живильному середовищі Чапека-Докса (без глюкози)

№ зразка	Найменування зразків	Маса зразків, г		Втрата маси %
		до експерименту	після експерименту	
1	Вихідний ПЕНГ	0,5190	0,5190	0
2	ПЕ+10% ТПК	0,5593	0,5593	0
3	ПЕ+20% ТПК	0,5126	0,5126	0
4	ПЕ+30% ТПК	0,5948	0,4245	28,6
5	ПЕ+40% ТПК	0,5372	0,3520	34,5
6	ПЕ+50% ТПК	0,5281	0,3080	41,7

Слід також зазначити, що зразки ПЕНГ з додаванням ТПК на рідкому середовищі не тільки зменшувалися в масі, але і візуально ставали більш

пухкими, набували нитчасту структуру.

Таким чином, здійснені дослідження показали, що додавання до складу ПЕНГ термопластичного крохмалю сприяє його швидкій біодеградації грибами. Пояснити це можна тим, що компоненти суміші утворюють взаємопроникну сітчасту структуру, яка забезпечує наповненому полімеру ефект додаткової деструкції. Як відомо, наповнювач може згущуватися в менш впорядкованих областях полімеру. Крім того, густина упаковки макромолекул у граничних шарах системи «полімер-наповнювач» приблизно удвічі менше, ніж у решті об'єму невпорядкованої фази полімеру. Тому при знищенні наповнювача бактеріями полегшується доступ мікроорганізмів до менш стійкої за відношенням до біодеструкції області полімеру. У результаті своєї життєдіяльності гриби проникають в структуру полімерної матриці і в процесі споживання наповнювача руйнують надмолекулярну структуру полімерної матриці ПЕНГ.

Отримані експериментальні дані з фізико-механічних випробувань показали, що загальною тенденцією для зразків, які досліджувались, є зниження значень  $a$  (рис. 2) і водночас збільшення  $\sigma_{вг}$  (рис. 3) при додаванні в них ТПК порівняно зі зразками вихідного ПЕНГ.

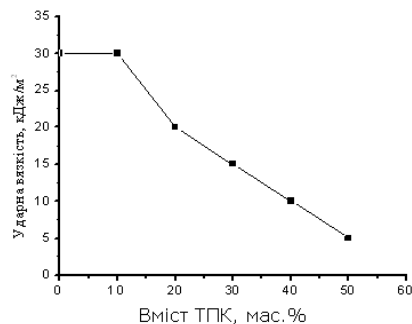


Рис. 2. Залежність ударної в'язкості композицій від вмісту ТПК

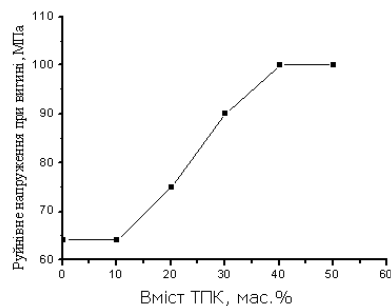


Рис. 3. Залежність руйнівного напруження при вигині композицій від вмісту ТПК

Аналіз експериментальних даних ударної в'язкості та статичного вигину показав, що вони знаходяться у повній відповідності до теорії зміцнення полімерних матеріалів, згідно з якою збільшення

жорсткості макромолекули призводить до зменшення ударної в'язкості водночас зі збільшенням статичного вигину полімеру. Збільшення вмісту ТПК, який має велику ступінь кристалічності, жорсткість а також полярний характер макромолекул, призводить до підвищення сумарної жорсткості системи та як наслідок зменшення  $a$  та збільшення  $\sigma_{\text{вф}}$ . При цьому, незважаючи на деяке погіршення властивостей, при вмісті ТПК у композиції від 20 до 30 мас. % зразки мають механічні властивості на рівні з властивостями вихідного ПЕНГ.

#### **Висновки**

Проведено комплекс досліджень біодеградабельних і фізико-механічних властивостей композицій поліетилен низької густини-термопластичний крохмаль. Досліджено властивості композицій у залежності від вмісту ТПК. Встановлено, що біодеградація зразків під впливом пліснявих грибів *Aspergillus niger van Tiegh.* впродовж трьох місяців на рідкому поживному середовищі в лабораторних умовах складала від 28,6 до 41,7% у залежності від складу композиції. Кращими з точки зору поєднання біодеградабельних та експлуатаційних

властивостей є зразки з вмістом ТПК від 20 до 30 мас. %.

#### **СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. Endres H. - J., Siebert A., Kaneva Y. Overview of the current biopolymers market situation // Bioplastics magazine. – 2007. – Vol.2. – № 3. – P.31-33.
2. Biodegradable polymer composite materials / A.V. Khvatov, A.A. Popov, N.N. Kolesnikova, J.K. Lukanina // J. of the Balkan Tribological Association. – 2007. – Vol.13. – № 4. – P.527-535.
3. Пономарева В.Т., Лихачева Н.Н., Ткачик З.А. Использование пластмассовых отходов за рубежом // Пластические массы. – 2002. – № 5. – С.44-48.
4. Лагаускас А.Ю., Микульскене А.И., Шляужене Д.Ю. Каталог микромицетов – биодеструкторов полимерных материалов. – М.: Наука, 1987. – 338 с.
5. Аллахвердиев Г.А., Мартиросова Т.А., Таривердиев Р.Д. Изменение физико-механических свойств полимерных пленок под воздействием почвенных микроорганизмов // Пластические массы. – 1997. – № 2. – С.17-20.

Надійшла до редакції