

УДК 678.664

*В.І. Ситар, К.М. Сухий, Н.Б. Мітіна, С.М. Гармаш, Б.О. Лисиченко***СТВОРЕННЯ БІОДЕГРАДУЮЧИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ**

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна

В роботі здійснені дослідження впливу борної кислоти, температури процесу на біодеструкцію плівки з полівінілового спирту (ПВС). Встановлено, що максимальної стійкості композиції плівок до розчинення у воді можна досягти як нагріванням при температурі вище 443 К протягом 30 хв, так і додаванням борної кислоти (30% відносно сухого залишку ПВС). При нагріванні ПВС збільшується твердість у порівнянні з додаванням до полімерної композиції зразків борної кислоти в розчині ПВС від 10 до 30%, що свідчить про більший вплив термооброблення на щільність поперечних зв'язків і густину сітки ПВС. Збільшення в'язкості розчинів зразків плівки при 30% концентрації борної кислоти в 1%-ному розчині ПВС (відносно сухого залишку ПВС) має наслідком збільшення міжмакромолекулярних координаційних зв'язків борат–ПВС. Досліджена біодеградуєча дія мікроорганізмів на композиції з полівінілового спирту, борної кислоти та крохмалю. Встановлена оптимальна концентрація борної кислоти 20% (відносно сухого залишку ПВС) для біодеградуєчої полімерної композиції. Встановлені значні зміни поверхневої структури композиційних зразків на основі ПВС у біогумусі на 20 добу, що є результатом біодеградації під дією мікроорганізмів: бактерій $10^8 \dots 10^9$, актиноміцетів $10^5 \dots 10^8$ клітин на грам вологого субстрату.

Ключові слова: біодеградація, плівка, полівініловий спирт, крохмаль, борна кислота, біогумус.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-128-1-86-91

Вступ

Вагомим фактором погіршення екологічної обстановки є повільна асиміляція відходів полімерних матеріалів після їх використання. Полімерні матеріали можуть деградувати упродовж 80–100 років, що викликає проблеми у навколишньому середовищі, економіки та галузі управління відходами. Перспективним на сьогоднішній день вважається створення композитів на основі синтетичного полімеру, в об'ємі якого включений природний полімер [1]. Додавання до полімерів полісахаридів збільшує розривну міцність, зменшує подовження при розриві, знижує проникність плівок до пари води та прискорює процес біодеградації [2]. Відомі технології виготовлення біодеструкційних полімерних матеріалів з додаванням крохмалю. Так, для подолання механічних недоліків термопластичного крохмалю додають синтетичні полімери. Полімерний матеріал на основі полівінілового спирту

і крохмалю має придатні для пакувальної промисловості фізико-механічні характеристики [3]. Суміші ПВС та крохмалю маніоку мають можливість замінити звичайні полімери на біодеградуєчі [4]. Встановлено, що додавання кукурудзяного крохмалю до матриці ПВС збільшує швидкість деградації плівок [5]. Здатність розкладатись під дією мікроорганізмів полівінілового спирту різко збільшується при введенні в полімерну матрицю домішок, що біодеструктуються (целюлоза, крохмаль, лактоза, казеїн, дріжджі, сечовина тощо) та легко засвоюються грибками і мікроорганізмами. Встановлено, що грибовий штам *P. chrysosporium* PV1 після налипання до поверхні полівінілхлоридної плівки, змішаної з крохмалем, здатний не тільки змінювати поверхню полімеру, але і знижувати його молекулярну масу [6]. ПВС з середнім розміром ланцюга, незалежно від їх ступеня гідролізу є перспективними полімерами для майбутніх дос-

чиненню у воді плівок на основі ПВС можна додавати борну кислоту у кількості 30% від загальної кількості ПВС у композиції або термічно обробляти плівку до 443 К, відповідно до їх застосування.

Мікротвердість визначали з використанням мікротвердоміра ПМТ-3, методом втиснення під малими навантаженнями індентора у вигляді діамантової піраміди і виміру отриманих відбитків, що мають довжину діагоналі порядку 7–50 мкм. На рис. 2 наведено вплив температури та концентрації борної кислоти на мікро-

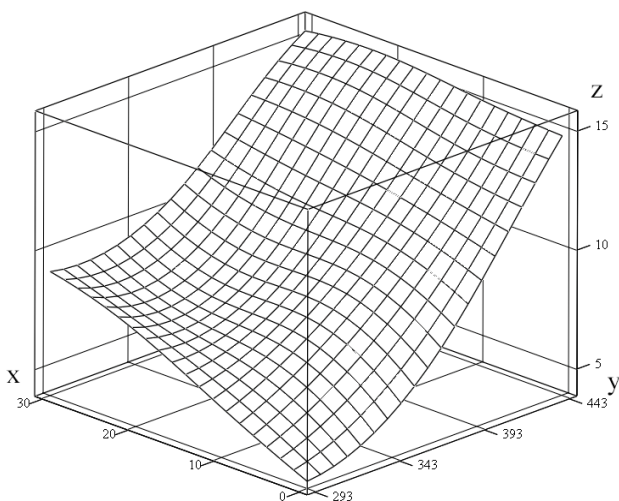


Рис. 2. Залежність мікротвердості зразків плівок від концентрації борної кислоти та температури нагрівання: x – концентрація борної кислоти, %; y – температура, К; z – мікротвердість, МПа

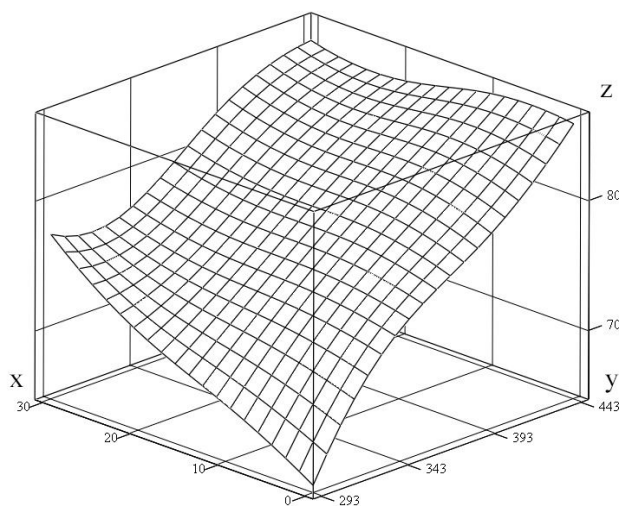


Рис. 3. Залежність напруження при розриві від концентрації борної кислоти та температури нагрівання: x – концентрація борної кислоти, %; y – температура, К; z – напруження при розриві, МПа

твердість композиційних матеріалів.

На основі отриманих даних встановлено, що зі збільшенням концентрації борної кислоти у ПВС і температури термічного оброблення мікротвердість зразків полімерних композицій збільшується. Нагрівання здійснює більший вплив на щільність поперечних зв'язків і густину сітки ПВС, ніж додавання борної кислоти.

Міцність плівки на розрив визначали за ГОСТ 14236-81 «Плівки полімерні. Метод випробування на розтягнення» на розривній машині F-1000. На рис. 3 наведено результати випробування зразків полімерних композицій плівок на розтягнення.

З одержаних даних визначено, що наявність борної кислоти і термічне оброблення суттєво впливають на механічні властивості ПВС. Показники мікротвердості та міцності на розрив, при термічному обробленні до 423 К вищі, ніж при додаванні борної кислоти у кількості 30%, що свідчить про більшу доцільність використання термічного оброблення для утворення максимальної кількості просторово-сітчастих структур.

Оскільки для нагрівання необхідні більший час і більша кількість матеріальних ресурсів, ніж при додаванні борної кислоти, а різниця у властивостях не суттєва, як показали подальші дослідження, для корекції біодеградуючих властивостей та підвищення механічних характеристик, доцільно додавання борної кислоти.

З метою виявлення впливу борної кислоти на питому в'язкість ПВС попередньо готували 1%-ний водний розчин ПВС. Кількість борної кислоти у розчині ПВС складала: 0 (контроль), 10, 20, 30% (відносно сухого залишку ПВС). Визначення в'язкості виконували на капілярному вискозиметрі Оствальда з діаметром каналу 1,2 мм.

Встановлено, що питома в'язкість значно збільшилась при концентрації борної кислоти 30% (відносно сухого залишку ПВС) (рис. 4). Це є наслідком збільшення міжмакромолекулярних координаційних зв'язків борат-ПВС.

На наступному етапі досліджено руйнуючу дію мікроорганізмів на композиційні матеріали на основі полівінілового спирту. Як свідчать раніш здійснені дослідження, на інтенсивність біодеградації полімерів суттєвий вплив здійснює наявність в складі композиційних матеріалів крохмалю [1]. Для дослідження біодеградуючої дії мікроорганізмів готували композиції на основі полівінілового спирту та борної кислоти з додаванням крохмалю. Оптимальна концентрація борної кислоти – 20% (відносно сухого за-

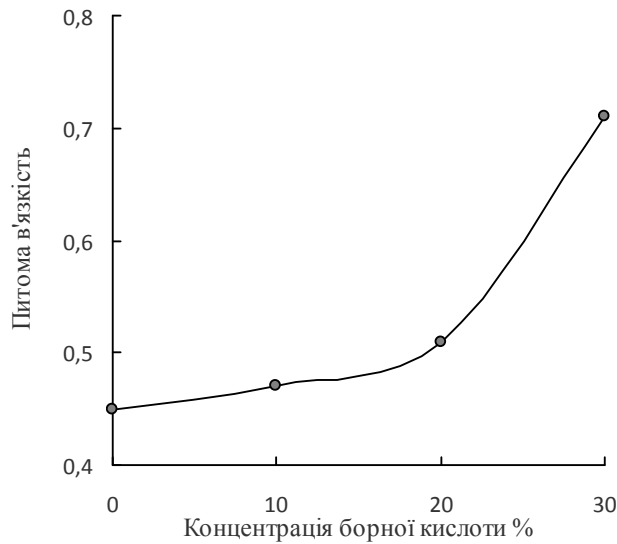


Рис. 4. Залежність питомої в'язкості зразків плівки від концентрації борної кислоти у розчині ПВС

лишку ПВС) для біодеградуючої полімерної композиції. Склад сухого залишку композиції на основі 10%-го водного розчину ПВС: полівініловий спирт – 50%; крохмаль – 30%; борна кислота – 20%.

Плівку, як і у попередніх дослідженнях, підготовляли шляхом поливу композиції на скло при температурі 293 К, з наступним витриманням протягом 48 год [1]. Одержані зразки з довжиною 100 мм і шириною 10 мм піддавали експозиції у біогумусі протягом 10, 20, 30, 40 діб з метою виявлення руйнуючої дії мікроорганізмів на структуру і властивості композицій на основі ПВС.

Аналіз отриманих даних, наведених на рис. 5 і 6, свідчить про те, що зі збільшенням експозиції мікротвердість і руйнуюче напруження при розтягненні зменшуються.

Оптичні дослідження поверхні зразків композицій (мікроскоп МБР1-Е при збільшенні у 400 разів) до і після біодеструкції у біогумусі протягом 40 діб наведені на рис. 7. Кількісний та якісний склад мікрофлори оцінювали висіванням змивів з плівок в поживне середовище м'ясо-пептонний агар (МПА), а для виявлення мікроміцетів – в суслоагар (СА) з наступним культивуванням при температурах $37 \pm 1^\circ\text{C}$ і $28 \pm 1^\circ\text{C}$, відповідно. Загальну кількість бактерій визначали через 48 годин, а мікроміцетів – через 7 діб. Через три тижні визначали кількість мезофільних аеробних та факультативних анаеробних мікроорганізмів. Споріві форми бактерій визначали в пастеризованих змивах з плівок, які висівали на комплексне поживне

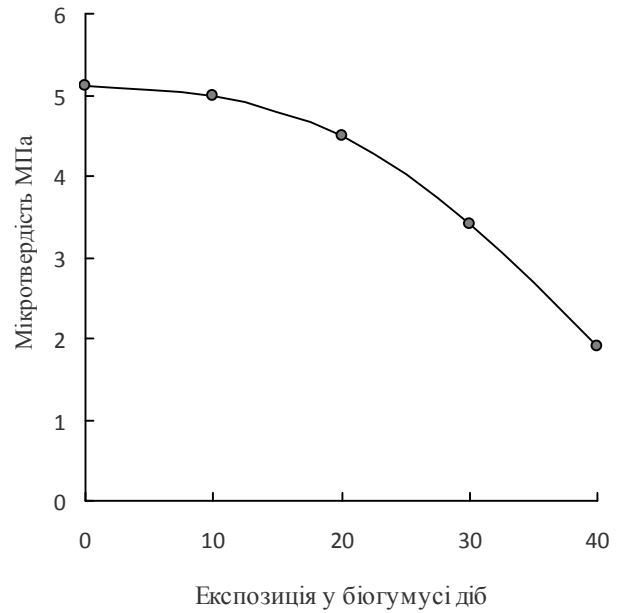


Рис. 5. Залежність зміни мікротвердості зразків плівок від експозиції у біогумусі

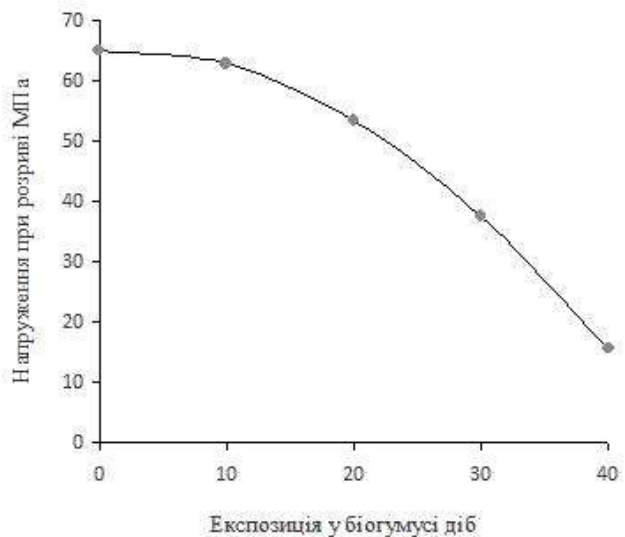


Рис. 6. Залежність зміни руйнуючого напруження при розтягуванні від експозиції у біогумусі

середовище МПА+СА у співвідношенні (1:1) [9]. Одержані результати обробляли методами математичної статистики [10].

В процесі біодеградації композиції плівок зазнали фізичних та хімічних перетворень, в ході яких накопичувалась біомаса відмерлих мікроорганізмів, деяка кількість живих мезофільних мікроорганізмів і продукти хімічної взаємодії цих компонентів. Отже, результати оптичних досліджень показали значні зміни поверхневої структури композиційних зразків на основі ПВС на

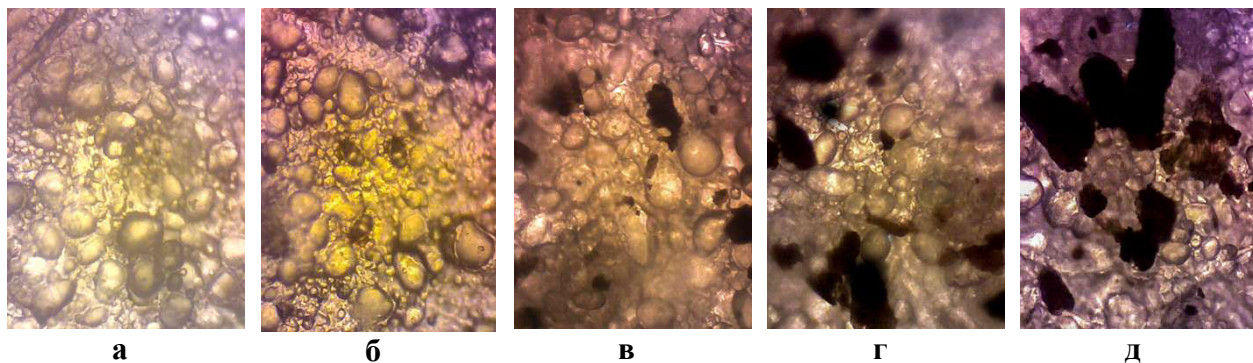


Рис. 7. Результати оптичних досліджень поверхні зразків композицій на основі полівінілового спирту. Тривалість експозиції зразків у біогумусі, діб: а – 0; б – 10; в – 20; г – 30; д – 40

20 добу в біогумусі. Погіршення механічних властивостей композиційних зразків плівки є результатом біодеградації під дією мікроорганізмів біогумусу: бактерій $10^8...10^9$, актиноміцетів $10^5...10^8$ клітин на грам вологого субстрату.

Висновки

1. З підвищенням концентрації борної кислоти та температури термічного оброблення розчинність зразків плівки зменшується, що пов'язано з підвищенням інтенсивності утворення просторово-сітчастих структур у полівінілового спирту.

2. При нагріванні композицій з полівінілового спирту досягається більша твердість у порівнянні з додаванням борної кислоти, що свідчить про більший вплив нагрівання на щільність поперечних зв'язків і густину сітки полівінілового спирту.

3. Збільшення в'язкості розчинів зразків плівки при 30%-вій концентрації борної кислоти в 1%-ному розчині ПВС (відносно сухого залишку ПВС) має наслідком збільшення міжмакромолекулярних координаційних зв'язків борат-ПВС.

4. Досліджена біодеградуюча дія мікроорганізмів на композиції з полівінілового спирту, борної кислоти та крохмалю. Визначена оптимальна концентрація борної кислоти 20% (відносно сухого залишку ПВС) для біодеградуючої полімерної композиції. Склад сухого залишку композиційних зразків на основі 10%-го водного розчину ПВС: полівініловий спирт – 50%; крохмаль – 30%; борна кислота – 20%.

5. Встановлено значні зміни поверхневої структури композиційних зразків на основі ПВС у біогумусі на 20 добу, що є результатом біодеградації під дією мікроорганізмів: бактерій $10^8...10^9$, актиноміцетів $10^5...10^8$ клітин на грам вологого субстрату.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Дослідження біодеградації лінійних блок-кополіуретанів, наповнених крохмалем, в процесі вермікультування* / Ситар В.І., Анісімов В.М., Мітіна Н.Б., Гармаш С.М. // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2018. – № 6. – С.133-138.
2. *Чорей О.М., Іщенко О.В.* Дослідження властивостей плівок з термопластичного крохмалю з додаванням модифікованих полісахаридів // *Вісн. Київського нац. ун-ту технологій та дизайну*. Сер.: *Технології та дизайн*. – 2014. – № 6(80). – С.50-57.
3. *Preparation and characterization of biopolymer blends based on polyvinyl alcohol and starch* / Tanase E.E., Popa M.E., Rapa M., Popa O. // *Rom. Biotechnol. Lett.* – 2015. – Vol.20. – No. 2. – P.10306-10315.
4. *Polyvinyl alcohol (PVA) molecular weight and extrusion temperature in starch/PVA biodegradable sheets* / Zanela J., Bilck A.P., Casagrande M., Grossmann M.V.E., Yamashita F. // *Polimeros*. – 2018. – Vol.28. – P.256-265.
5. *Azahari N.A., Othman N., Ismail H.* Biodegradation studies of polyvinyl alcohol/corn starch blend films in solid and solution media // *J. Phys. Sci.* – 2011. – Vol.22. – P.15-31.
6. *Biodegradation of starch blended polyvinyl chloride films by isolated Phanerochaete chrysosporium PV1* / Ali M.I., Ahmed S., Javed I., Ali N., Atiq N., Hameed A., Robson G. // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* – 2014. – Vol.11. – P.339-348.
7. *Mat Suki F.M., Ismail H., Abdul Hamid Z.A.* Preparation and properties of polyvinyl alcohol/banana frond flour biodegradable film // *Prog. Rubber Plast. Recycl. Technol.* – 2014. – Vol.30. – No. 2. – P.103-113.
8. *Николаев А.Ф., Охрименко Г.И.* Водорастворимые полимеры. – Л.: Химия, 1979. – 145 с.
9. *Mitina N.B., Zubareva I.M., Odina A.D.* Study of modified sunflower husk fermentation process for vermicultivation // *Food Environ. Saf. J.* – 2016. – Vol.15. – No. 2. – P.175-179.
10. *Барановський Д.І., Гетманець О.М., Хохлов А.М.* Біометрія в програмному середовищі MS Excel. – Харків: СПД ФО Бровін О.В., 2017. – 90 с.

Надійшла до редакції 02.07.2019

THE PREPARATION OF BIODEGRADABLE COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYVINYL ALCOHOL

V.I. Sytar, K.M. Sukhyy, N.B. Mitina, S.M. Garmash*, B.O. Lisichenko

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

* e-mail: svgarmash@ukr.net

In this work, we studied the effect of boric acid and temperature on the biodegradation of a film of polyvinyl alcohol (PVA). It was found that the maximum resistance of the film composition to dissolution in water can be achieved both by heating at a temperature of above 443 K for 30 minutes and by the addition of boric acid (more than 30% relative to the dry residue of PVA). The addition of boric acid to the polymer composition and the thermal treatment result in an increase of the hardness of PVA by 10% and 30%, respectively. This indicates a higher effect of the heat treatment on the density of cross-links and the density of the PVA network. An increase in the viscosity of solutions of film samples at the concentration of boric acid of 30% in 1% PVA (relative to the dry residue of PVA) is due to an increase in the inter-macromolecular coordination bonds of borate-PVA. The biodegradable effect of microorganisms on the compositions of polyvinyl alcohol, boric acid and starch was studied. An optimal concentration of boric acid for the biodegradable polymer composition was stated to be 20% (relative to the dry residue of PVA). Significant changes in the surface structure of PVA-based composite samples in biohumus were observed on 20th day, which resulted from the biodegradation under the action of microorganisms (bacteria of 10^8-10^9 and actinomycetes of 10^5-10^8 cells per gram of wet substrate).

Keywords: biodegradation; film; polyvinyl alcohol; starch; boric acid; biohumus.

REFERENCES

1. Sitar V.I., Anisimov V.M., Mitina N.B., Garmash S.M. Doslidzhennya biodegradatsiyi liniynykh blok-kopoliiuretaniv, napovnenykh krokhmalem, v protsessi vermikul'tyuvannyya [Research into biodegradation of linear copolyurethane blocks filled by starch in the process of vermicultivation]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2018, no. 6, pp. 133-138. (in Ukrainian).
2. Chorey O.M., Ishchenko O.V. Doslidzhennya vlastyvostei plivok z termoplastychnogo krokhmalu z dodavannyam modyfikovanykh polisakharydiv [Research of the properties of films from thermoplastic starch with the addition of modified polysaccharides]. *Bulletin of the Kiev National University of Technology and Design. Series: Technology and Design*, 2014, no. 6, pp. 50-57. (in Ukrainian).
3. Tanase E.E., Popa M.E., Rapa M., Popa O. Preparation and characterization of biopolymer blends based on polyvinyl alcohol and starch. *Romanian Biotechnological Letters*, 2015, vol. 20, no. 2, pp. 10306-10315.
4. Zanela J., Bilck A.P., Casagrande M., Grossmann M.V.E., Yamashita F. Polyvinyl alcohol (PVA) molecular weight and extrusion temperature in starch/PVA biodegradable sheets. *Polimeros*, 2018, vol. 28, no. 3, pp. 256-265.
5. Azahari N.A., Othman N., Ismail H. Biodegradation studies of polyvinyl alcohol/corn starch blend films in solid and solution media. *Journal of Physical Science*, 2011, vol. 22, no. 2, pp. 15-31.
6. Ali M.I., Ahmed S., Javed I., Ali N., Atiq N., Hameed A., Robson G. Biodegradation of starch blended polyvinyl chloride films by isolated *Phanerochaete chrysosporium* PV1. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2014, vol. 11, pp. 339-348.
7. Mat Suki F.M., Ismail H., Abdul Hamid Z.A. Preparation and properties of polyvinyl alcohol/banana frond flour biodegradable film. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, 2014, vol. 30, no. 2, pp. 103-113.
8. Nikolaev A.F., Okhrimenko G.I., *Vodorastvorimye polimery* [Water soluble polymers]. Khimiya, Leningrad, 1979. 145 p. (in Russian).
9. Mitina N.B., Zubareva I.M., Odina A.D. Study of modified sunflower husk fermentation process for vermicultivation. *Food and Environment Safety Journal*, 2016, vol. 15, no. 2, pp. 175-179.
10. Baranovskii D.I., Getmanec O.M., Khokhlov A.M., *Biometriya v programnomu seredovyschchi MS Excel* [Biometrics in the software environment MS Excel]. Kharkiv, 2017. 90 p. (in Ukrainian).