

УДК 541.64:542.96

## ОСОБЕННОСТИ БИОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ПЛАСТИКАТОВ

© 1998 г. К. З. Гумаргалиева\*, Г. Е. Заиков\*\*, С. А. Семенов\*, О. А. Жданова\*

\*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

\*\*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 19.09.97 г.  
Принята в печать 05.03.98 г.

На примере микроскопического гриба *Aspergillus niger* изучено влияние микроскопических грибов на процесс диффузионной десорбции пластификатора из ПВХ-пластика. Показано, что при микробиологическом воздействии на ПВХ-пластикат перенос пластификатора лимитируется процессом диффузии пластифицирующей добавки в объеме материала.

В работах, посвященных исследованию ПВХ-пластиков, подвергнутых старению в модельных и климатических условиях, в том числе в процессе длительной эксплуатации (15–30 лет), не рассматривались вопросы биодеструкции [1, 2]. Отчасти это связано с тем, что десорбция ингибиторов коррозии, а также повышенные температуры сами по себе не являются благоприятными условиями для роста микроорганизмов. Но старение изделий из ПВХ-пластиков в реальных условиях их эксплуатации часто связано с процессами диффузионной десорбции пластифицирующих добавок из материала [3, 4].

Именно десорбция широко используемого в ПВХ-пластиках фталатного пластификатора, ассимилируемого микроорганизмами, может привести в конечном счете к биодеструкции пластикатного ПВХ-материала.

С целью анализа этой возможности изучены особенности влияния микроскопических грибов на процесс диффузионной десорбции пластификатора (диалкилфталата) из ПВХ-пластика марки И-40-13 (ГОСТ 5960-72).

В качестве биоагента был выбран микроскопический гриб *Aspergillus niger*, выделенный с поливинилхлоридной изоляции электропроводов, эксплуатирующихся в районах с тропическим климатом.

Культивирование микроскопического гриба на ПВХ-пластикате осуществляли в течение 12 месяцев при оптимальных условиях для развития микроорганизма (29°C, относительная влажность φ = 100%).

Содержание диалкилфталата (ДАФ) в изоляционном электропроводе определяли с помощью УФ-спектрофотометрического анализа. Концентрацию ДАФ в образцах рассчитывали по интенсивности характерной для этого вещества полосы поглощения при длине волны λ = 230 нм.

Коэффициент диффузии и скорость десорбции ДАФ  $D_p$  и  $w_p$  рассчитывали на основании имеющихся в литературе значений физико-химических и сорбционно-диффузионных характеристик ДАФ и ПВХ-пластика [5–7].

Скорость десорбции ДАФ с поверхности изоляции определяли по уравнению Герца

$$w_p = \frac{p_T}{(2\pi M k T)^{1/2}}, \quad (1)$$

где  $p_T$  – давление паров пластификатора при температуре  $T$ ,  $M$  – молекулярная масса ДАФ (390 г/моль).

Давление паров ДАФ при 30°C  $p_{30}$  рассчитывали с помощью интерполяционных зависимостей, полученных из уравнения Клайперона–Клаузиуса

$$\lg p_T = -A/T + B \quad (2)$$

( $A$  и  $B$  – константы).

Для определения констант  $A$ ,  $B$  и  $p_{30}$  решали систему из двух уравнений типа (2) для температур 293 и 333 K.

Установлено, что содержание ДАФ в исходном ПВХ-пластикате составляет 27.2%. Воздействие повышенных температуры и влажности (29°C, φ = 100%) на так называемые контрольные

## Сорбционно-диффузионные параметры системы ПВХ-пластикат-диалкилфталат

Условия старения пластика	$k, \text{с}^{-1}$	$D, \text{см}^2/\text{с}$	$w, \text{г}/\text{см}^2 \text{с}$
Воздействие микромицета при 29°C и 100%-ной влажности	$1.0 \times 10^{-8}$	$0.64 \times 10^{-10}$	$1.5 \times 10^{-10}$
29°C, 100%-ная влажность	$1.6 \times 10^{-9}$	$0.82 \times 10^{-11}$	$2.4 \times 10^{-11}$

Примечание. При расчете  $D$  по уравнению (3) растворимость ДАФ в ПВХ-пластикате принимали равной 0.3 г/см<sup>3</sup>.

образцы приводят к снижению концентрации ДАФ в пластикате до 25.8%. В образцах, подвергавшихся в течение 12 месяцев микробиологическому воздействию, содержание ДАФ существенно уменьшилось до 20.4%.

В работах [5–7] показано, что закономерности изменения содержания пластифицирующей добавки в пластикате определяется соотношением скоростей диффузии и десорбции. Для большинства систем материал – мигрирующий низкомолекулярный компонент реализуется один из двух вариантов протекания процесса. Если скорость десорбции с поверхности меньше скорости переноса низкомолекулярного компонента в объеме материала, то общая скорость процесса определяется интенсивностью десорбции добавки в окружающую среду (так называемая десорбционная область протекания процесса).

В том случае, когда десорбция компонента протекает значительно быстрее его диффузии в материале, общая скорость процесса и, следовательно, количество мигрировавшей низкомолекулярной добавки лимитируется процессом диффузии (диффузионная область).

Диффузионную десорбцию низкомолекулярных компонентов из полимерных материалов при протекании процесса в диффузионной области описывали выражением [5, 7]

$$m_t/m_0 = (8/\pi) \exp(-\pi^2 D t / 4l^2) \quad (3)$$

Для десорбционной области использовали уравнение

$$m_t/m_0 = \exp(-wt/sl) \quad (4)$$

В этих формулах  $m_0$  и  $m_t$  – соответственно исходная и текущая концентрации низкомолекулярного компонента в материале в момент времени  $t$ ,  $w$  – скорость десорбции компонента с поверхности материала,  $D$  – коэффициент диффузии компонента в материале,  $s$  – растворимость компонента в материале,  $l$  – половина толщины пленки материала.

Уравнения (3) и (4) можно представить в обобщенном виде

$$m_t/m_0 = \exp(-kt), \quad (5)$$

где  $k$  – эффективная константа скорости переноса низкомолекулярного компонента из материала.

Уравнение (5) и полученные с помощью УФ-спектрометрического анализа значения концентрации пластификатора в пластикате позволяют рассчитать эффективные константы  $k$  скорости переноса ДАФ в исследуемых образцах. По этим константам с помощью уравнений (3) и (4) вычислены коэффициенты диффузии  $D$  и скорости десорбции  $w$  диалкилфталата из контрольных и подвергавшихся биологическому воздействию образцов ПВХ-пластикате. Полученные таким путем параметры  $k$ ,  $D$  и  $w$  приведены в таблице.

Сопоставление этих величин с соответствующими сорбционно-диффузионными параметрами, определенными независимыми методами, позволяет сделать обоснованное заключение о типе переноса пластификатора.

Величины давления паров пластификатора при указанных температурах приведены в литературе и составляют  $1.3 \times 10^{-8}$  и  $4.0 \times 10^{-8}$  Н/см<sup>2</sup> соответственно. Расчетное давление паров ДАФ при 30°C равно  $3.4 \times 10^{-9}$  Н/см<sup>2</sup>. Скорость десорбции  $w_p$ , полученная из уравнения (1), составляет  $4.3 \times 10^{-11}$  г/см<sup>2</sup> с.

Коэффициент диффузии ДАФ в ПВХ-пластикате  $D_p$  при 30°C вычисляли, используя приведенные в работе [7] значения коэффициента диффузии ДАФ в изоляционном пластикате при различных температурах. Применяя уравнение типа Аррениуса, сначала рассчитывали эффективную энергию активации, которая составила 58.4 кДж/моль. Вычисленная величина  $D_p = 1.1 \times 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с.

Анализ полученных данных показывает, что для контрольных образцов значения  $w$  и  $w_p$  близки по величине. Соответствие между коэффициентами диффузии  $D$  и  $D_p$  менее удовлетворительное. Следовательно, при воздействии на

ПВХ-изоляцию повышенных температуры и влажности ( $29^{\circ}\text{C}$  и  $\varphi = 100\%$ ) выход пластификатора определяется прежде всего процессом его десорбции с поверхности материала. Этот вывод согласуется с данными работы [4].

Величина  $D$ , определенная при воздействии на ПВХ-пластикат микроскопических грибов, удовлетворительно совпадает с  $D_p$ . Значения  $w$  и  $w_p$  в этом случае отличаются практически на 1 порядок.

Таким образом, перенос пластификатора при микробиологическом воздействии на ПВХ-пластикат лимитируется процессом диффузии пластифицирующей добавки в объеме материала.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моисеев Ю.В., Малунов В.В., Гумаргалиева К.З., Соловьев А.И. // Пласт. массы. 1985. № 9. С. 60.
2. Гумаргалиева К.З., Иванов В.Б., Заиков Г.Е., Моисеев Ю.В., Похолок Т.В. // Хим. физика. 1995. Т. 14. № 7. С. 53.
3. Тинус К.М. Пластификаторы. М.: Химия, 1964.
4. Безвельев А.Г. // Пласт. массы. 1983. № 2. С. 8.
5. Борисов Б.И. // Коллоид. журн. 1973. Т. 35. № 11. С. 140.
6. Борисов Б.И., Громов Н.И. // Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. 1973. № 3. С. 19.
7. Борисов Б.И. // Коллоид. журн. 1978. Т. 40. № 3. С. 535.

## Biodegradation of Poly(vinyl chloride) Plasticates

**K. Z. Gumargalieva\*, G. E. Zaikov\*\*, S. A. Semenov\*, and O. A. Zhdanova\***

\* Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

\*\* Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

**Abstract**—The effect of microscopic fungi on the diffusion desorption of plasticizer from PVC plasticate was studied using *Aspergillus niger* microscopic fungus as an example. It is shown that, under the microbiological action on PVC plasticate, the transfer of plasticizer is limited by the diffusion of a plasticizing additive into the material bulk.