

И. И. Зарипов (асс.), А. Ф. Яковлева (магистрант), К. А. Мазитова (студ.),
Р. Р. Мухамедзянов (соиск.), А. С. Салов (к.т.н., доц.), А. Ф. Аминова (к.т.н., асс.)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ БИОЦИДНОЙ ДОБАВКИ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПВХ-МАТЕРИАЛОВ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра прикладных и естественнонаучных дисциплин
450080, г. Уфа, ул. Менделеева, 195; e-mail: alfy.a.yakovleva@yandex.ru

I. I. Zaripov, A. F. Yakovleva, K. A. Mazitova, R. R. Mukhamedzhanov, A. S. Salov, A. F. Aminova

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF A BIOCIDAL ADDITIVE ON THE STRENGTH CHARACTERISTICS OF PVC MATERIALS

Ufa State Petroleum Technological University
195, Mendeleeva Str., 450080, Ufa, Russia; e-mail: alfy.a.yakovleva@yandex.ru

Приведены результаты испытания рецептуры биостойкой ПВХ-композиции. В качестве антимикробной добавки использован 1-циклогексилгексагидро-1,2,4-триазиндион-3,5. Проведенные исследования деформационно-прочностных характеристик полученных образцов ПВХ-пленок показали, что при увеличении времени воздействия окружающей среды прочность при разрыве и относительное удлинение при разрыве уменьшаются, то есть полимерные пленки биоразлагаются. Также определена оптимальная доза биоцида, при которой происходит снижение скорости биоповреждений ПВХ-пластиката.

Ключевые слова: антимикробные модификаторы; биокоррозия; биоцид; биоцидная добавка; деструкторы; композиция; поливинилхлорид; ПВХ-пленка; ПВХ-рецептура.

Надежность полимерных изделий во многом определяется их стойкостью к воздействиям окружающей среды, естественной составляющей которой являются микроорганизмы (микроскопические грибы, бактерии, дрожжи и т.д.)^{1,2}. Микроорганизмы-деструкторы, воздействуя на объекты техники, вызывают повреждения последних: изменение структурных и функциональных характеристик вплоть до разрушения³⁻⁵.

Борьба с патогенной и технически вредной микрофлорой является одним из важных направлений ресурсосбережения и предотвращения потерь, связанных с биоповреждениями сырья, ма-

The results of testing the formulation of a bio-resistant PVC composition are presented. 1-cyclohexylhexahydro-1,2,4-triazinedione-3,5 was used as an antimicrobial additive. The conducted studies of the deformation and strength characteristics of the obtained PVC film samples have shown that with an increase in the time of environmental exposure, the tensile strength and elongation at break decrease, that is, polymer films biodegrade. The optimal dose of the biocide has also been determined, at which the rate of bio-damage of PVC plastic is reduced.

Key words: biocorrosion; biocide; biocidal additive; composition; destructors; elongation; microorganisms; polyvinyl chloride; PVC film; tensile strength.

териалов, изделий и конструкций, а также нарушением здоровья человека. Ущерб от биоповреждений оценивается в 2–3 % объема всей промышленной продукции⁶.

Широко распространенным способом борьбы с вредными микроорганизмами является использование антимикробных веществ с биостатическим или биоцидным действием.

К антимикробным веществам предъявляется ряд общих требований:

- высокая активность и эффективность действия против микроорганизмов-деструкторов и патогенов;

- низкая токсичность для человека и безопасность для окружающей среды;

Дата поступления 10.04.23

- низкая адаптируемость микроорганизмов;
- хорошая совместимость с полимерами и пролонгированное сохранение биоцидных свойств;
- низкая стоимость⁷.

В настоящее время разработаны антимикробные добавки для широкого спектра полимеров: поливинилхлорида (ПВХ), полиолефинов, полистирола и его сополимеров, полиамидов.

Как на российском, так и на мировом рынках до настоящего времени преобладают традиционные биоцидные препараты: хлорактивные, кислород-, и азотсодержащие, четвертичные аммониевые соединения, а также соли тяжелых металлов.

Хлорактивные соединения, хотя и подавляют большинство микроорганизмов, тем не менее недостаточно эффективны относительно спорных форм.

Кислородосодержащие соединения существенно менее активны, при этом большинство этих соединений весьма агрессивны и токсичны, их использование представляет серьезную угрозу для окружающей среды, людей, вызывают коррозию оборудования.

Четвертичные аммониевые соединения активно поражают разного рода микроорганизмы. Так, спектр биоцидного действия полигуанидинов весьма широк, уже в небольших концентрациях они весьма эффективны^{8,9}.

Из органических биоцидов прежде всего следует назвать салициланилид. Это соединение применяли в промышленных масштабах для защиты от биоповреждений пластифицированных поливинилхлоридных материалов. Салициланилид как антимикробная добавка обладает массой превосходных свойств: он плохо растворяется в воде, вполне стабилен при нагревании, достаточно биоциден при низких концентрациях и при этом сравнительно дешев. Некоторые исследователи утверждают, что еще более эффективна цинковая соль салициланилида¹⁰.

Самыми известными металлоорганическими биоцидами являются соединения мышьяка, например такие как оксидбисореноксиарсины. Несмотря на то, что эти добавки очень эффективны и экономичны, их использование ограничено по экологическим соображениям и их долгосрочной токсичности. В результате растет спрос на химические вещества, не содержащие мышьяка такие как бисфенолы, триазины, силатраны, производные станилтиосилатов, хлортиобензойные кислоты, дитиокарбаминовых кислот, акрилзамещанные пираны, соединения фуранового ряда.

К настоящему времени считается установленной свойственная всем терпеноидам антимик-

робная активность. Разработан широкий спектр высокоэффективных продуктов этого ряда на основе отечественного лесохимического возобновляемого сырья¹¹.

Наиболее распространенными являются биоциды полученные на основе канифоли, скипидара и таллового масла. Канифоль находит широкое применение в промышленности в композиционных составах различного назначения, благодаря уникальной возможности совмещаться с некоторыми полимерными материалами¹².

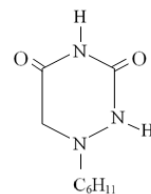
Среди соединений с антимикробным действием известны металлосодержащие биоциды - оловоорганические соединения и соединения серебра и цинка.

В качестве неорганических антимикробных модификаторов применяют, в основном соединения серебра и цинка, имеющие очень низкий уровень токсичности. Натуральные антимикробные модификаторы обычно комбинируют с добавками, повышающими совместимость их с полимером и регулирующими миграцию на поверхности изделия¹³⁻¹⁵.

Несмотря на широкий ряд разработанных биоцидов основная проблема применения антимикробных препаратов связана с быстрым снижением их активности и эффективности действия против микроорганизмов с увеличением времени использования. Причина этого обусловлена адаптацией клеток и повышением их резистентности. То есть активность антимикробных соединений снижается при воздействии внешних факторов: света, влаги, кислорода воздуха¹⁶. Поэтому расширение ассортимента биоцидов была и остается актуальной задачей.

Материалы и методы исследования

Нами для подавления биоповреждений ПВХ-пленок использован полученный ранее 1-циклогексилгексагидро-1,2,4-триазиндион-3,5¹⁷.



Целевой 1-циклогексилгексагидро-1,2,4-триазиндион-3,5 представляет собой твердое вещество желтого цвета, температура плавления 217 °С.

В работе использовали промышленные образцы суспензионного ПВХ с константой Фикентчера в интервале 58-70 (ПВХ С 6358 М; ПВХ С 5859 ПЖ; ПВХ С 6669 ПЖ; ПВХ С 7059) и эмульсионного ПВХ (ПВХ ЕП 6602 С) с $K_{\phi} = 67$.

Методика приготовления образцов ПВХ-композиций

Для изготовления опытных образцов все ингредиенты поливинилхлоридной композиции перемешивали в лабораторном двухстадийном смесителе ТГНК 5 в течение 60 мин. Для проведения испытаний композиций изготавливали образцы в виде пластифицированных пленок. ПВХ-пленки готовились на двухвалковых вальцах «SCAMEX» при температурном интервале 165–175 °С в течение 5–10 мин.

Одним из лабораторных методов оценки биоразлагаемости полимерных композиций является изменение физико-механических показателей ПВХ-образцов при длительном контакте исследуемых пластиков с почвой^{18–20}.

При проведении натурных испытаний ПВХ-пленки поместили в почву на глубину 15 см и выдерживали в течение 6 месяцев.

Биокоррозия пластиков в почве является сложным процессом, на скорость которого влияют строения и свойства полимерного материала и окружающие условия – влажность, температура, кислотность среды, свет, а также контакт с почвой и тип почвы. Немаловажным фактором является глубина погружения образцов, так как только верхний слой грунта (≤15 см) является наиболее насыщенным различными микроорганизмами-деструкторами.

Для изучения степени биоповреждения ПВХ-пленок изучались деформационно-прочностные характеристики выдержанных в почве образцов.

Прочность при разрыве измеряли согласно ГОСТ 11262-2017 (при $T = 23 \pm 2$ °С)²¹. Образцы композиции кондиционировали по ГОСТ 12423-66²². В качестве величины начального поперечного сечения образцов применяли среднее арифметическое значение толщины и ширины, измеренной в трех местах.

Образцы композита, с нанесенными заранее метками, вносили в испытательную машину, таким образом, чтобы направление движения подвижного зажима соответствовало направлению осей зажимов и образца.

Значение прочности при разрыве поливинилхлоридного пластика (Н/мм, (МПа)), рассчитывали по формуле:

$$P_n = F / S_{сеч}$$

где F – нагрузка, при которой образец разрушился, Н;
 $S_{сеч}$ – начальное поперечное сечение образца, мм².

Относительное удлинение при разрыве определяли по ГОСТ 11262-2017 (при $T = 23 \pm 2$ °С).

Образцы пластика помещали в испытательную машину аналогично определению прочности при разрыве. Для устранения смещения образца при испытании зажимы испытательной машины затягивались равномерно.

Значение относительного удлинения при разрыве пластика (Y , %) рассчитывали по формуле:

$$Y = ((l_k - l_n) / l_n) 100,$$

где l_k – длина образца в момент разрыва, мм;
 l_n – начальная длина образца, мм.

Результаты и их обсуждение

Были определены прочность при разрыве и относительное удлинение при разрыве исследуемых композиций (табл. 1, 2).

Таблица 1
Изменение прочности при разрыве образцов ПВХ-пластиков при биодеструкции (МПа)

Время экспозиции, мес.	Количество биоцида, %			
	0.04	0.12	0.2	0.28
Исх.	69	73	75	76
1	68	72	75	76
2	68	71	75	76
3	67	71	75	75
4	67	71	74	75
5	67	69	74	74
6	66	69	73	74

Таблица 2
Изменение относительного удлинения образцов ПВХ-пластиков при биодеструкции (100%, МПа)

Время экспозиции, мес.	Количество биоцида, %			
	0.04	0.12	0.2	0.28
Исх.	270	273	278	279
1	269	272	278	279
2	267	270	277	278
3	264	268	276	276
4	261	265	275	274
5	259	263	273	273
6	257	262	270	271

Из полученных результатов видно, что оба показателя прочностных характеристик уменьшаются, то есть разработанные композиции становятся более хрупкими. Это объясняется тем, что ПВХ-пластики при выдерживании в почве подвергаются структурным изменениям в матрице полимеров, а пластификатор становится пищей для микроорганизмов, то есть количество добавки уменьшается, и происходит ускорение роста деструктора. В результате разработанные пластики подвергаются биоразложению и разрушению.

Таким образом, при увеличении времени воздействия внешней среды биокоррозия усили-

вается: прочность при разрыве и относительное удлинение при разрыве образцов ПВХ - композиций уменьшаются.

Необходимо отметить, что увеличение содержания биоцида в рецептуре ПВХ-пластиката по-

ложительно влияет на снижение скорости биоповреждений. Оптимальной дозой 1-циклогексилгексагидро-1,2,4-триазииндион-3,5 в рецептуре ПВХ-композиции является 0.2%.

Литература

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. – 2015. – №1(34). – С.3-33.
2. Falkiewicz-Dulik V., Janda K., Wypych G., Handbook of Material Biodegradation, Biodeterioration, and Biostabilization. – Toronto: ChemTec Publishing, 2015. – 465 p.
3. ГОСТ 9.803-88. Единая система защиты от коррозии и старения. Фунгициды. Метод определения эффективности. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 30 с.
4. Герасименко А.А. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений. – М.: Машиностроение, 1987. – Т.1. – 688 с.
5. Кузнецов Ю.И., Казанский Л.П. Физико-химические аспекты защиты металлов ингибиторами коррозии класса азолов // Успехи химии. – 2008. – Т.77, №3. – С.227-241.
6. Бухарев Г.М. Экспресс-метод определения эффективности биоцидов // Авиационные материалы и технологии. – 2016. – №S2(44). – С.22-27.
7. Воинева И.И., Гембицкий П.А. Полигуанидины - дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы. – М.: ЛКМ пресс, 2009. – 303 с.
8. Штильман М.И. Биодеградация полимеров // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: биология. – 2015. – Т.8, №2. – С.113-130.
9. Ключев А.Ю. Антисептики на основе терпеноидных соединений: получение, свойства и применение // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ, биотехнология. – 2014. – №4. – С.48-54.
10. Шахназарли Р.З. Биоцидные добавки для поливинилхлорида на основе винилциклопропиловых эфиров // European Science Review. – 2014. – №3-4. – С.35-40.
11. Почанин Ю.С. Применение антимикробных полимерных материалов в медицине и при упаковке продуктов питания. – М. Эксмо, 2020. – 170 с.
12. Патент №2210386С2 РФ. Способ получения антимикробной композиции / Летартр Бертран // Оpubл. 20.08.2003.
13. Патент №2480986 РФ. Полимерные композиционные материалы с биоцидной функциональностью / Р. Дюжарден, Р.К. Беккер, М. Тоапанта, А. Шмук, А. Штрайтенберг // Б.И. – 2013. – №13.
14. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь // Наука и жизнь. – 2012. – №11. – С.16-21.
15. Луста К.А., Фихте Б.А. Методы определения жизнеспособности микроорганизмов. – Пущино: ОНТИ НЦБИ, 1990. – 186 с.
16. Белясова Н.А. Микробиология. Лабораторный практикум. – Минск: БГТУ, 2007. – 160с.

References

1. Kablov E.N. *Innovatsionnye razrabotki FGUP «VIAM» GNTs RF po realizatsii «Strategicheskikh napravleniy razvitiya materialov i tekhnologii ikh pererabotki na period do 2030 goda»* [Innovative developments of FSUE «VIAM» of the State Research Center of the Russian Federation on the implementation of «Strategic directions for the development of materials and technologies for their processing for the period up to 2030»]. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii* [Aviation materials and Technologies], 2015, no.1(34), pp.3-33.
2. Fal'kevich-Dulik V., Ianda K., Vypich G. [Handbook of Material Biodegradation, Biodeterioration, and Biostabilization]. Toronto, ChemTec Publishing, 2015, 465 p.
3. *GOST 9.803-88. Edinaya sistema zashchity ot korrozii i stareniya. Fungitsidy. Metod opredeleniya effektivnosti* [A unified system of protection against corrosion and aging. Fungicides. The method of determining efficiency]. Moscow, Publishing House of Standards, 1988, 30 p.
4. Gerasimenko A.A. *Zashchita ot korrozii, stareniya i biopovrezhdenii mashin, oborudovaniya i sooruzheniy* [Protection against corrosion, aging and bio-damage of machinery, equipment and structures]. Moscow, Mechanical Engineering, 1987, vol.1, 688 p.
5. Kuznetsov Yu.I., Kazansky L.P. [Physicochemical aspects of metal protection by azoles as corrosion inhibitors]. *Russian Chemical Reviews*, 2008, vol.77, no.3, pp.219-232.
6. Bukharev G.M. *Ekspress-metod opredeleniya effektivnosti biotsidov* [Express method for determining the effectiveness of biocides]. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii* [Aviation materials and technologies], 2016, no.S2(44), pp.22-27.
7. Voineva I.I., Gembitsky P.A. *Poliguanidiny – dezinfektsionnye sredstva i polifunktsional'nye dobavki v kompozitsionnye materialy* [Polyguanidins – disinfectants and multifunctional additives in composite materials]. Moscow, LKM Press Publ., 2009, 303 p.
8. Shtil'man M.I. *Biodegradatsiya polimerov* [Biodegradation of polymers]. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Seriya: biologiya* [Journal of the Siberian Federal University. Series: Biology], 2015, vol.8, no.2, pp.113-130.
9. Kliuev A.Yu. *Antiseptiki na osnove terpinoidnykh soedineniy: poluchenie, svoystva i primeneniye* [Antiseptics based on terpinoid compounds: preparation, properties and application]. *Trudy BGTU. Khimiya, tekhnologiya organicheskikh veshchestv, biotekhnologiya* [Proceedings of BSTU. Chemistry, technology of organic substances, biotechnology], 2014, no.4, pp.48-54.
10. Shakhnazarli R.Z. *Biotsidnyye dobavki dlya polivinilkhlorida na osnove vinilsiklopropilovykh efirov* [Biocidal additives for polyvinyl chloride based on vinyl cyclopropyl ethers]. *European Science Review*, 2014, no.3-4, pp.35-40.
11. Pochanin Yu.S. *Primeneniye antimikrobykh polimernykh materialov v meditsine i pri upakovke*

17. Патент №2208011С1 РФ. Производные 1,2,4-триазиндионов, обладающие рострегулирующей активностью / Мазитова А.К., Мазитова Э.Ш., Хамаев В.Х., Аминова Г.К. // Оpubл. 10.07.2003.
18. Игнатенко А.В., Гриц Н.В. Микробиологические, органолептические, визуальные методы контроля качества пищевых товаров. Микрокалориметрия. – Минск: БГТУ, 2003. – 114 с.
19. Горение, деструкция и стабилизация полимеров/ Под ред. Заикова Г.Е.– СПб.:Научные основы и технологии, 2008.– 422 с.
20. Полякова А.В., Кривушина А.А., Горяшник Ю.С., Бухарев Г.М. Испытание на микробиологическую стойкость в натуральных условиях различных климатических зон// Труды ВИАМ: электрон. науч. технический журнал.– 2016.– №4(40).– С.11.
21. ГОСТ 11262-2017 Пластмассы. Метод испытания на растяжение.– М.: Стандартиформ, 2018.
22. ГОСТ 12423-66. Условия кондиционирования и испытания образцов (проб).– М.: Стандартиформ, 2018.
12. Letartr Bertran. *Sposob polucheniya antimikrobnoy kompozitsii* [Method of obtaining an antimicrobial composition]. Patent RF, no.2210386C2, 2003.
13. Diuzharden R., Bekker R.K., Toapanta M., Shmuk A., Shtraitenberg A. *Polimernye kompozitsionnye materialy s biotsidnoy funktsional'nost'yu* [Polymer composite materials with biocidal functionality]. Patent RF, no.2480986, 2003.
14. Kablov E.N. *Korroziya ili zhizn'* [Corrosion or life]. *Nauka i zhizn'* [Science and life], 2012, no.11, pp.16-21.
15. Lusta K.A., Fikhte B.A. *Metody opredeleniya zhiznesposobnosti mikroorganizmov* [Methods for determining the viability of microorganisms]. Pushchino, ONTI NCBI Publ., 1990, 186 p.
16. Belyasova N.A. *Mikrobiologiya. Laboratornyi praktikum* [Microbiology. Laboratory workshop]. Minsk, BSTU Publ., 2007, 160 c.
17. Mazitova A.K., Mazitova E.Sh., Khamaev V.Kh., Aminova G.K. *Proizvodnye 1,2,4-triazindionov, obladaiushchie rostreguliruiushchei aktivnost'yu* [Derivatives of 1,2,4-triazinediones with growth-regulating activity]. Patent RF no.2208011S1, 2003.
18. Ignatenko A.V., Grits N.V. *Mikrobiologicheskie, organolepticheskie, vizual'nye metody kontrolya kachestva pishchevykh tovarov. Mikrokalorimetriya* [Microbiological, organoleptic, visual methods of quality control of food products. Microcalorimetry]. Minsk, BSTU Publ., 2003, 114 p.
19. *Gorenie, destruktziya i stabilizatsiya polimerov* [Combustion, destruction and stabilization of polymers]/ Ed. Zaikov G.E. St. Petersburg, Nauchnyye osnovy i tekhnologii Publ., 2008, 422 p.
20. Poliakova A.V., Krivushina A.A., Goriashnik Yu.S., Bukharev G.M. *Ispytanie na mikrobiologicheskuiu stoikost' v natural'nykh usloviyakh razlichnykh klimaticheskikh zon* [Testing for microbiological resistance in natural conditions of various climatic zones]. *Trudy VIAM: elektron. nauch. tekhnicheskii zhurnal* [Proceedings of VIAM: electron. scientific and technical journal], 2016, no.4(40), p.11.
21. *GOST 11262-2018. Plastmassy. Metod ispytaniya na rastiazhenie* [Plastics. The method of tensile testing]. Moscow, Standartinform Publ., 2018.
22. *GOST 12423-66. Usloviya konditsionirovaniya i ispytaniya obraztsov (prob)* [Conditions of conditioning and testing of samples (samples)]. Moscow, Standartinform Publ., 2018.