

ГУАНІДИНВМІСНІ ПОЛІЕТЕРИ ТА ЇХ БІОДЕГРАДАЦІЯ

*Вортман М.Я.¹, Коттєва Ж.П.², Іутинська Г.О.², Коттєва Г.Є.², Абдуліна Д.Р.²,
Лемешко В.М.¹, Терєбіленко А.В., Пилипенко А.М.¹, Шевченко В.В.¹*

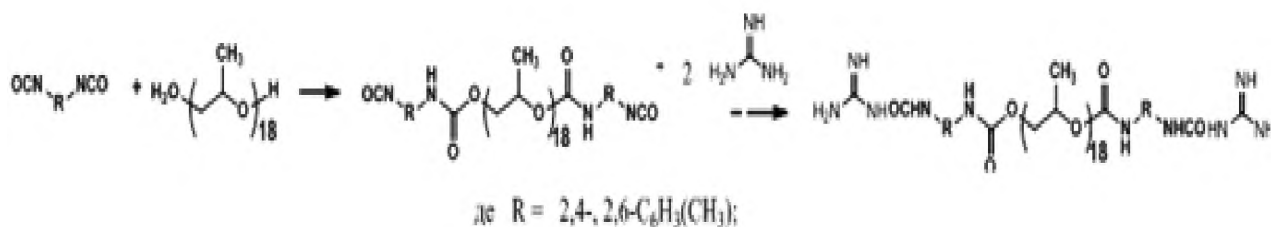
¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, Україна, ymar1962@i.ua

²Інститут мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України, Київ, Україна

Полімерні матеріали мають широке використання завдяки своїм унікальним механічним і термічним властивостям, а також хімічному складу. В той же час вони є потенційними джерелами вуглецю та енергії для гетеротрофних мікроорганізмів, що своїми продуктами метаболізму викликають біопшкодження матеріалів з подальшим їх руйнуванням. Пошук нових перспективних матеріалів, стійких до впливу мікроорганізмів, залишається своєчасним і актуальним. Одним із способів підвищення мікробіологічної стійкості покриттів є модифікація біоцидними речовинами, які пригнічують ріст і розвиток агресивних мікроорганізмів. За бактерицидними властивостями значну увагу привертає практично не досліджений клас гуанідинієвих олігомерів та полімерів. Механізм біоцидної дії полігуанідинів подібний четвертинним амонієвим сполукам і носить мембранотоксичний характер. Відомо, що гуанідинієві полімери мають меншу токсичність у порівнянні з гуанідином і відносяться до третього класу безпеки.

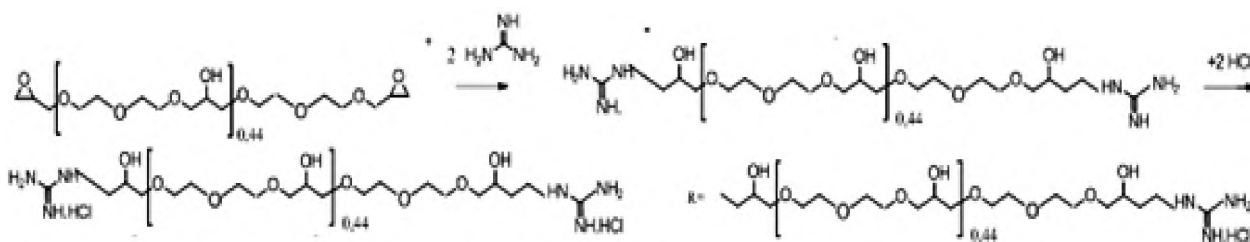
У даній роботі представлені результати дослідження поліетергуанідинуретану та поліетергуанідину сітчастої будови, завдяки їх високій адгезії до різних поверхонь, хорошим електроізоляційним властивостям, хімічній стійкості і високій міцності, вони можуть бути використані для створення захисних покриттів

Отриманий сітчастий композиційний матеріал при отвердненні композиції, яка включає біфункціональний та трифункціональний поліетер, олігоепоксид, ізоціанатний аддукт та розчинник-матеріал **1**. Як поліетер використовували поліоксіпропілентріол ММ 500 та поліоксіпропілендіол ММ 1000, в якості олігоепоксиду - епоксидний діановий олігомер з вмістом епоксидних груп 22,0%, як ізоціанатна компонента-аддукт толуїлендіізоціанату та триметилпропану із вмістом ізоціанатних груп 29-30%, як гуанідинова складова – олігомер блочної будови, масове співвідношення компонентів 1:3:1,8:6:2, в якості розчинника - етилацетат, бутилацетат, циклогексанон, ксилол і метилетилкетон або суміш етилацетату, бутилацетату, ксилолу і циклогексанону в масовому співвідношенні 1:1:2:0,5 відповідно або суміш етилацетату, бутилацетату і ксилолу 1:1:2 відповідно. Олігомер блочної будови синтезували при кімнатній температурі і при постійному додаванні розчину ізоціанатного форполімеру до розчину гуанідину в диметилформаміді при мольному співвідношенні компонентів 1:2.



При отриманні матеріалу **1** можливі протікання наступних реакцій–уретаноутворення -1, тримеризації-2, утворення оксизолідону-3, утворення уретансечовини-4, та олігоетеру-5.

Для отримання **матеріалу 2** синтезували епоксамінний олігомер по реакції між аліфатичним олігоепоксидом та гуанілином при мольному співвідношенні компонентів 1:2.



Одержаний гуанідиновмісний олігомер використовували для отвердження смоли Ерусоте-828 (співвідношення NH/епоксидна група =1)- **матеріал 2**. Отвердження проводили при 120°C. Вивчено деструкцію гуанідинвмісних полімерів, хімічні і фізико-механічні властивості синтезованих матеріалів за впливу вуглеводеньокиснювальних бактерій (ВОБ). Як тест-культури використовували штами вуглеводень окиснювальних бактерій (ВОБ) *Pseudomonas pseudoalcaligenes* 109, *Rhodococcu serythropolis* 102, *Bacillus subtilis* 138, що були виділені нами з пошкоджених покриттів газопроводів. За допомогою скануючої електронної мікроскопії показано формування біоплівки ВОБ на поверхні досліджених матеріалів.

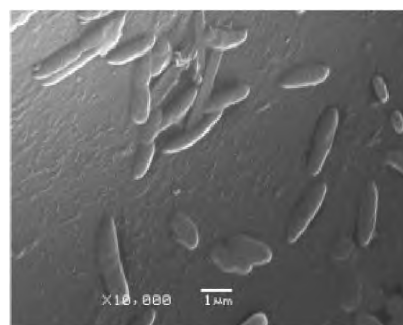
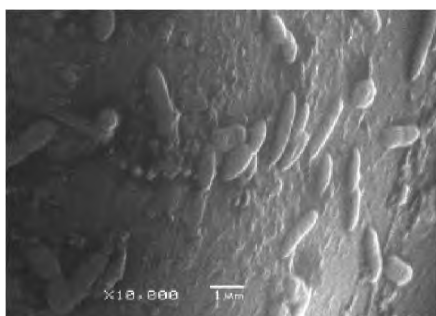


Рис. 1 Сканувальні електронні мікрофотографії *Pseudomonaspseudoalcaligenes* 109 (x 10 000) на поверхні поліетергуанідинуретану

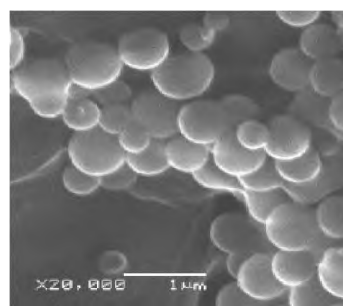
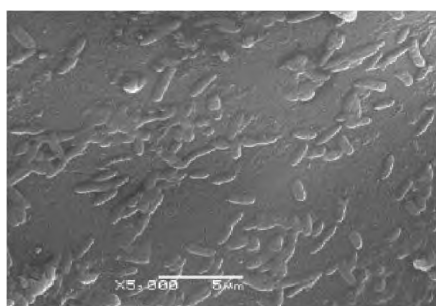


Рис. 2 Біоплівка *Pseudomonas pseudoalcaligenes* 109 (x 5 000) на поверхні поліетергуанідинуретану

Рис. 3 *Rhodococcu serythropolis* 102 (x 20 000) на поверхні поліетергуанідину

Гуанідинвмісні полімери (поліетергуанідинуретан та поліетергуанідин), що внесені в середовище Таусона як джерело Карбону, зменшували кількість вуглеводень окиснювальних бактерій на 2-4 порядки щодо контролю (середовище з бактеріями без матеріалів). Ферментативна активність ВОБ в присутності досліджуваних матеріалів знижувалась. Каталазна та ліпазна активності гуанідинового полімера, до складу якого

входить поліуретанова складова, були меншими (1,4-1,7 рази), ніж за присутності поліетергуанідину. За ступенем біодеградації матеріалів найбільшої мікробної деструкції зазнав поліетергуанідин, процент деструкції якого складав 5,7-6,5%. Введення уретанової складової та отримання поліетергуанідинуретану привело до зниження деструкції матеріалу в 1,5 рази.

Отримані результати дослідження впливу бактерій на синтезований гуанідинвмісний полімер з використанням ІЧ-спектроскопії показали, що хімічний склад полімерів, окислювальні процеси і руйнування ланцюгів не відбуваються. Визначення фізико-механічних властивостей поліетергуанідинів після впливу ВОБ показало, що міцність на розрив і відносне подовження істотно не змінюються. Ці результати узгоджуються з результатами ІЧ-мікроскопії, згідно яких склад досліджуваних матеріалів хімічно не змінився. Методом термогравіметричного аналізу показано, що для двох досліджених матеріалів початкова температура розкладу не знижувалась, тобто полімерні матеріали не втратили свої властивості після впливу ВОБ.

Грунтуючись на даних з деструкції полімерних матеріалів, можна припустити, що під впливом бактерій на поверхні отриманих полімерів, можливо, відбувалась незначна поверхнева біодеструкція. Отже, випробуваний матеріал на основі поліуретану є перспективним для захисту різних конструкцій від біопошкоджень.

КРИМІНАЛІСТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ НАФТОПРОДУКТІВ ТА ПАЛЬНОМАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Гуржій О. Б.

Дніпропетровський науково-дослідний експертно-криміналістичний центр

Міністерства внутрішніх справ України, Дніпро, Україна,

gur2020ndekc@gmail.com

Нафтопродукти (НП) та пально-мастильні матеріали (ПММ) мають поширене застосування в багатьох галузях народного господарства та в побуті.

Експертиза нафтопродуктів та пально-мастильних матеріалів може призначатись у зв'язку з необхідністю встановлення фактичних даних і обставин при розслідуванні злочинів, які пов'язані з підпалами, спалюванням трупів з метою укриття злочинів, вбивствами з використанням холодної та вогнепальної зброї, дорожньо-транспортними пригодами, розкраданнями майна.

Об'єктами експертизи НП та ПММ можуть бути вироби нафтопереробної та нафтохімічної промисловості, основу яких складають речовини нафтового походження. Також до цього класу відносять вироби певного цільового призначення - мастильні матеріали, які синтезуються хімічною промисловістю. Товарний асортимент НП та ПММ дуже великий, налічує понад тисячі найменувань. Їх можна поділити на три класи:

- легкозаймісті НП - клас об'єктів, що досліджуються по справам, які пов'язані з підпалами, спалюванням трупів, вибухами тощо, тобто в пригодах, в яких використовуються властивості речовин легко займатись та сприяти спалахуванню або підтримувати горіння; до цього класу НП відносяться бензини, палива на основі середньодистильтних фракцій нафти (гаси, дизельні палива, побутові палива), технічні продукти (побутові розчинники);

- мастильні матеріали найчастіше досліджуються в справах про дорожньо-транспортні пригоди, злочини з використанням холодної чи вогнепальної зброї, крадіжки матеріалів та виробів, які мають мастильне покриття; до цього класу відносяться мастила (моторні, трансмісійні, індустріальні тощо) і пластичні змазки;