

Нілла ЛАСКОВЕНКО¹, Жанна КОПТЕВА², Ірина КОЗЛОВА², Євген ЛЕБЕДЕВ¹

ПРОТИКОРОЗІЙНІ МОДИФІКОВАНІ СІТЧАСТІ ПОЛІУРЕТАНИ ТА ЇХ БІОСТІЙКІСТЬ

¹*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, м. Київ, 02160. E-mail: nilla.laskovenko@gmail.com*

²*Інститут мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України
вул. акад. Заболотного, 154, м. Київ, 02103*

Nilla LASKOVENKO¹, Ganna KOPTEVA², Irina KOZLOVA², Evgen LEBEDEV¹

ANTICORROSIVE MODIFIED POLYURETHANES AND THEIR BIOPERSISTENCE BIOSTABILITY

¹*Institute of Macromolecular Chemistry of NAS of Ukraine
4, Kharkivske Shosse, Kyiv, 02160, Ukraine. E-mail: nilla.laskovenko@gmail.com*

²*Danylo Zabolotny Institute of Microbiology and Virology of the NAS of Ukraine
154, Acad. Zabolotno Ave., Kyiv, 02103 Ukraine*

ABSTARCT

For the protection of metal and steel constructions against corrosion, different types of coatings – mastic, tape and paint ones are applied. Their main purpose is reducing the corrosion of metal and shielding materials surfaces, as well as limiting the formation of corrosion products on the meta-coated interfacials or full preventing it. Efficacy corrosion protection of ground, underground and underwater structures depends on the quality of the passive protection and, primarily, from the biological stability of coatings. One reason for the violation of the uniformity and reduction the protective property of materials is a vital activity of microorganisms. A few details regarding the durability and anticorrosive and antifouling coatings against bacterial action are given in the literature [11-13]. The impact of antimicrobial modified additives on durability of coatings is studied much less [1]. To predict the biological stability of the insulating materials, one need to have information about resistance to micro-organisms of components that comprise the material (plasticizers, stabilizers, fillers and other additives). A reliable way to protect materials from microbial damage is the introduction of biocides in their structure. These substances cause the coagulation of proteins; oxidize sulfhydryl groups in the protein structure [1, 11]. In this paper the biological stability of themodified and unmodified polyurethane coating samples to the action of the corrosive active bacteria are studied.

KEY WORDS: *antifouling polyurethanes formation, properties, enamel, anticorrosive, micro-organisms, biological stability.*

ВСТУП

Для захисту металів і металевих конструкцій від корозії застосовують різні види покриттів – мастичні, стрічкові і лакофарбові. Основне їх призначення полягає в зменшенні розвитку корозії на поверхнях металу і захисних матеріалів, а також в обмеженні утворення продуктів корозії на межі поділу метал – покриття або повному його запобіганні. Ефективність протикорозійного захисту наземних, підземних і підводних споруд залежить від якості пасивного захисту і, в першу чергу, від біостійкості покриттів. Однією з причин порушення однорідності і зниження захисних властивостей матеріалів є життєдіяльність мікроорганізмів [1, 2].

У літературі наведено нечисленні відомості щодо стійкості протикорозійних і протиобростаючих покриттів до дії бактерій [3-4]. Значно менше вивчено вплив антимікробних добавок, що впливають на стійкість покриттів [1]. Для прогнозування біостійкості ізоляційних матеріалів необхідно мати дані щодо стійкості до мікроорганізмів компонентів, що входять у склад матеріалу (пластифікаторів, стабілізаторів, наповнювачів та інших добавок). Надійним

способом захисту матеріалів від мікробних пошкоджень є введення у їх склад біоцидів. Ці речовини викликають коагуляцію білків, окиснюють сульфгідрильні групи у структурах білків [1, 3]. У цій роботі проведено дослідження біостійкості модифікованих і не модифікованих зразків поліуретанових покриттів до дії корозійно активних бактерій.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єктами дослідження були: А) захисні поліуретанові покриття (табл. 1).

Таблиця 1. Захисні поліуретанові покриття

Table 1. Protective polyurethane coatings

№ зразків покриттів	Найменування покриттів
1	ПУХВ
2	ПУХВ + олігомерНОНО
3	ПУХВ + 0,1% антисептика1281
4	ПУХВ + 0,1% антисептика1280
5	ПУХВ + 0,1% антисептика1255
6	ПУС
7	ПУС + антисептик 1234
8	ПУ С + Zn
9	ПУС +олігомер НОНО

Примітки:

ПУХВ – поліуретан, модифікований перхлорвініловим полімером, як гідроксил складова – лапрол-1052, як пігмент-наповнювач – діоксиди хрому і титану;

ПУС – поліуретан, як гідроксил складова – поліестер;

НОНО – наноструктурований орґано-неорґанічний олігомери [5].

Б) Штучно створена асоціація гетеротрофних бактерій, що складається з монокультур *Pseudomonas pseudoalcaligenes* 109, *Rhodococcus erythropolis* 102, *Bacillus subtilis* 138 і *Desulfovibrio* sp. 10.

Для дослідження використані ІЧ-спектральний аналіз, конфокально-лазерна сканівна мікроскопія, ГОСТівські методи визначення твердості, міцності на розрив і розтягнення полімерних плівок.

Показниками зростання бактерій були: наявність біоплівки бактерій на досліджених зразках покриттів, рН (кислотність середовища) і Eh (окиснювально-відновний потенціал середовища), вміст сірководню (H₂S) і сульфатів (SO₄)₂ у культуральних рідинах бактерій.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Досліджувані зразки поліуретанів володіють хорошими захисними (стійкі до впливу прісної (рис. 1), дистильованої та морської води і агресивних середовищ (рис. 2)) та фізико-механічними властивостями (табл. 2).

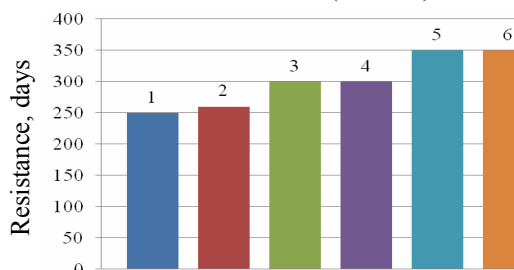


Рис. 1. Стійкість ПУ покриттів у прісній воді: 1 – ПУС; 2 – ПУС + Zn (60%); 3 – ПУС + Zn (60%) + НОНО(1%); 4 – ПУП; 5 – ПУП + Zn (60%); 6 – ПУ + Zn (60%) НОНО.

Fig. 1. Stable PU coatings in fresh water: 1 – ПУС; 2 – ПУС +Zn(60%); 3 – ПУС +Zn(60%) + НОНО(1%); 4 – ПУП; 5 – ПУП + Zn(60%); 6 – ПУ+ Zn(60%) + НОНО.

Проведено оцінку біостійкості зразків модифікованих поліуретанових композицій і покриттів (табл. 1) щодо асоціації гетеротрофних бактерій представників родів *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Bacillus* і *Desulfovibrio*. Отримані результати візуального огляду дослідних і контрольних колб показали, що середовище, в якому проводилися випробування зразків № 1–5, було каламутне з осадом, а зразків № 6–9 – прозоре, плівка бактерій на поверхні середовища відсутня. У біоплівці, сформованій на поверхні зразків № 1–5, кількість ДНБ становила в серед-

ньому від $2,5 \cdot 10^2$ до $6,4 \cdot 10^6$ клітин, СВБ – від $2,9 \cdot 10^2$ до $3,6 \cdot 10^5$ клітин на 1 см^2 залежно від випробуваного зразка (табл. 3).

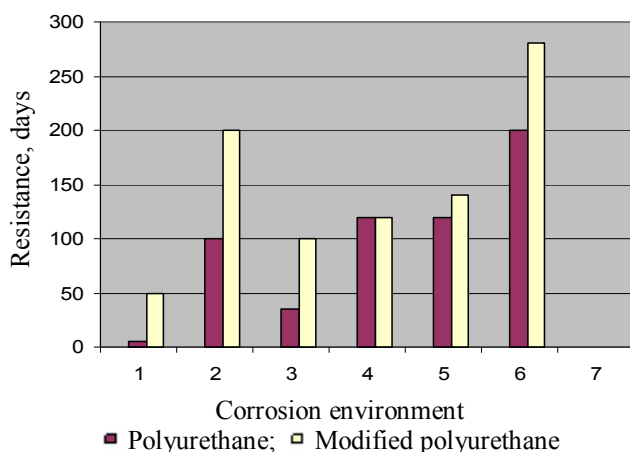


Рис. 2. Стійкість поліуретану в агресивних середовищах: вода – дистильована (1), морська (2); 20% р-н NaOH (3); 20% р-н H_2SO_4 (4); 20% р-н CuSO_4 (5); 30 % р-н NH_4OH (6).

Fig. 2. Resistance of polyurethane in the presence of corrosive environments: water: distilled (1); maritime (2); 20% NaOH solution (3); 20% H_2SO_4 solution (4); 20% CuSO_4 solution (5); 30% NH_4OH solution (6).

Таблиця 2. Фізико-механічні характеристики модифікованого поліуретану

Table 2. Physical and mechanical properties of the modified polyurethane

Найменування показника	Найменування поліуретану			
	ПУХВ	ПУС	ПУС + НОНО	ПУС+Zn(60%)
Твердість, відн. од., не менше,	0,30	0,45	0,50	0,40
Удар, см, не менше	50	50	50	50
Вигин, мм, не менше	1	1	1	1
Адгезія, бал, не більше	2	1	1	1
σ , МПа, не менше	23,9	34,0	36,8	38,0
ϵ , %, не менше	150,0	90,0	85,0	85,5
Масова частка гель-фракції, %	95,0	88,5	88,5	87,8

Таблиця 3. Показники зростання гетеротрофних бактерій в присутності поліуретанових покриттів

Table 3. Performance growth of heterotrophic bacteria in the presence of a polyurethane coating

№ зразка	Поліуретани	ДНБ			СВБ		pH	Eh	H_2S mg/l	SO_4^{2-} mg/l
		БП	ПЛН	ПЛН	БП	ПЛН				
1	ПУХВ	$6,4 \pm 0,4 \cdot 10^2$	$6,5 \pm 0,6 \cdot 10^7$	$3,6 \pm 0,2 \cdot 10^5$	$3,6 \pm 0,2 \cdot 10^5$	$6 \pm 0,4 \cdot 10^8$	$7,9 \pm 0,3$	$+197 \pm 20$	$136 \pm 4,4$	130 ± 25
2	ПУХВ + наноструктурован. олігомер	$2,5 \pm 0,1 \cdot 10^2$	$2,5 \pm 0,2 \cdot 10^4$	$2,9 \pm 0,2 \cdot 10^2$	$2,9 \pm 0,2 \cdot 10^2$	$3 \pm 0,2 \cdot 10^6$	$7,5 \pm 0,4$	$+130 \pm 18$	$25,5 \pm 0,6$	95 ± 20
3	ПУХВ + 0,1% третинного аміна	$5,7 \pm 0,2 \cdot 10^4$	$2,5 \pm 0,2 \cdot 10^6$	$7,0 \pm 0,4 \cdot 10^4$	$7,0 \pm 0,4 \cdot 10^4$	$6 \pm 0,4 \cdot 10^7$	$7,6 \pm 0,4$	$+162 \pm 18$	$85 \pm 2,3$	120 ± 10
4	ПУХВ + 0,1 третинного аміна 128	$2,5 \pm 0,1 \cdot 10^4$	$4 \pm 0,4 \cdot 10^6$	$4,3 \pm 0,1 \cdot 10^4$	$4,3 \pm 0,1 \cdot 10^4$	$1,3 \pm 0,1 \cdot 10^7$	$7,5 \pm 0,5$	$+164 \pm 26$	$85 \pm 2,3$	125 ± 30
5	ПУХВ + 0,1 сполуки бору	$2,5 \pm 0,1 \cdot 10^3$	$1,3 \pm 0,1 \cdot 10^7$	$2,9 \pm 0,2 \cdot 10^3$	$2,9 \pm 0,2 \cdot 10^3$	$6,0 \pm 0,4 \cdot 10^7$	$7,7 \pm 0,4$	$+172 \pm 20$	$200 \pm 5,7$	165 ± 28
	Контроль середовища	0	0	0	0	0	$6,6 \pm 0,4$	$+108 \pm 18$	0	$295 \pm 4,4$

Примітки: БП – біоплівка, ПЛН – планктон, ДНБ – денітрофікуючі бактерії, СВБ – сульфатвідновлюючі бактерії, SO_4^{2-} – сульфати, H_2S – сірководень.

Причому, найбільша кількість ДНБ виявлена на зразках покриттів № 1 і 3 ($6,4 \cdot 10^5$ і $5,7 \cdot 10^4$), СВБ – $3,6 \cdot 10^5$ і $7,0 \cdot 10^5$. Слід зазначити, що в планктоні (у культурі рідини) кількість ДНБ коливалася від $2,5 \cdot 10^4$ до $6,5 \cdot 10^7$, СВБ – від, $3,0 \cdot 10^6$ до $6,0 \cdot 10^8$ клітин в 1 мл середовища.

На поверхні досліджених зразків № 1–5 методом реплік на МПА виявлені колонії гетеротрофних бактерій, що також опосередковано свідчить про формування біоплівки бактерій.

Як зазначено вище, основним показником біостійкості покриттів є наявність біоплівки бактерій на поверхні вивчених матеріалів. Проведені дослідження на конфокальному лазерному сканівному мікроскопі показали, що на поверхні перхлорвінілполіуретану формується мікробна біоплівка (рис. 3).

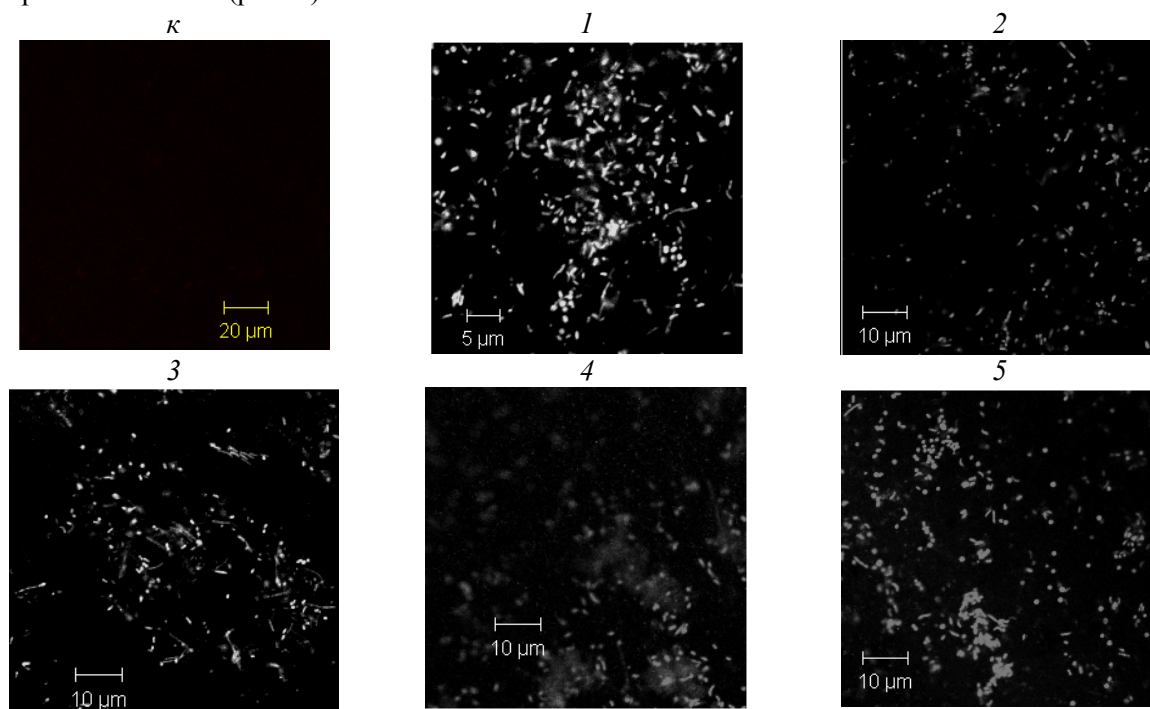


Рис. 3. Локалізація гетеротрофних бактерій на поверхні поліуретанових покриттів (КЛСМ): К – контрольний зразок без бактерій; 1 – 5 – біоплівка бактерій на поверхні зразків покриттів.

Fig. 3. Localization of heterotrophic bacteria on the surface of polyurethane coatings (CL SM): К – The control sample without bacteria; 1 – 5 – biofilm bacteria on the sample surface coatings.

У процесі культивування асоціації гетеротрофних бактерій з сульфатредукторами було відзначено, що під впливом досліджуваних інгібіторів корозії спостерігали зміну морфологічних груп. На поверхні зразків № 1 і 3 виявлені довгі палички та ланцюжки клітин, на зразку

№ 2 переважно короткі палички прикріплені поодинокі. Для зразків № 1, 3, 4, 5 характерні мікроколонії клітин на поверхні. Досліджено 4 варіанти біоцидних добавок (№ 2 – 5) порівняно зі зразком без додатків (№ 1). Завдяки відображенню сигналу поверхні виключено вплив рельєфу зразка на формування біоплівки. Відзначено також, що відстань між клітинами, які колонізували полімерне покриття у зразку № 2, була в середньому 69 % від загальної площі сканованої поверхні (табл. 3). Максимальна концентрація клітин відзначена у зразку № 4. Зразок № 1, що не

Таблиця 3. Відстань між клітинами
Table 3. Distance between cells

Номер зразка	Відстань між клітинами, %
1	46
2	69
3	25
4	7
5	17
контроль	100

містить інгібітора, колонізований на 46 % від загальної площі поверхні. Можна припустити, що найбільший вплив на ступінь колонізації поверхні досліджуваних покриттів чинив модифікатор зразка № 2 – наноструктурований олігомер НОНО.

Як показали дослідження, середовище з випробуваними зразками №№ 6–9 було прозорим, плівка бактерій на поверхні середовища відсутня. У біоплівки, знятої з поверхні зразків поліуретанового покриття №№ 6–9, бактерії не виявлені, тобто за мікробіологічними показ-

никами ці зразки покриттів були біостійкими.

ІЧ-спектроскопічні дослідження (рис. 4) на прикладі зразків № 6, 8 і 9 показали, що основний склад матеріалів після експозиції в культурах бактерій не змінюється. Це також є додатковою характеристикою біостійкості матеріалів. Крім того, зразки поліуретанового покриття за фізико-механічними показниками також можна віднести до біостійких матеріалів (табл. 4, еластичність і міцність плівок після витримки в культурах з корозійно активними бактеріями практично залишилися на рівні вихідних).

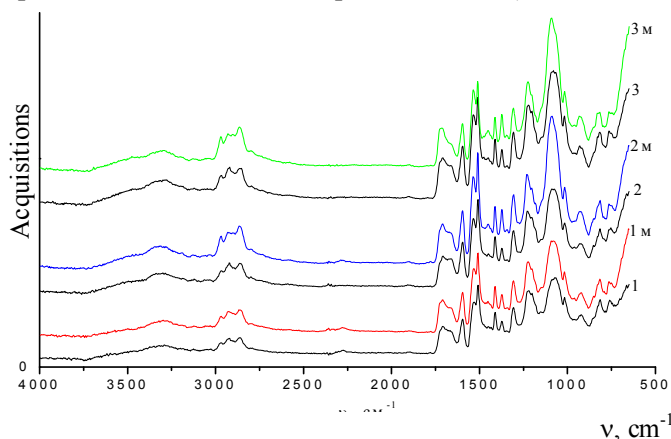


Рис. 4. ІЧ-спектри: 1 – ПУС; 2 – ПУС+ Zn; 3 – ПУС + НОНО вихідних зразків; 1 м, 2 м, 3 м – зразків після витримки у культурах з корозійно активними бактеріями.

Fig. 4. IR spectrum: 1 – PUS, 2 – PUS + Zn, 3 – PUS + NONO initial samples; 1 m, 2 m, 3 m – samples after exposure to cultures of bacteria corrosivity.

Таблиця 4. Фізикомеханічні властивості до і після мікробіологічних досліджень зразків поліуретанів
Table 3. Physical mechanical properties before and after microbiological testing samples of polyurethanes

Зразки	σ , mPa	E, %	Зразки	σ , mPa	E, %	Зразки	σ , mPa	E, %
1. № 6	27,0	38,0	1 к.	27,5	37,5	1 м.	27,4	37,8
2. № 7	30,0	26,0	2 к.	30,0	26,4	2 м.	31,0	26,5
3. № 8	15,0	39,0	3 к.	15,3	38,5	3 м.	15,5	38,4
4. № 9	14,0	39,0	4 к.	14,2	38,0	4 м.	14,5	38,5

Отже, проведені дослідження показали, що матеріали (зразки № 6–9) на основі поліуретану з естерною гідроксилвмісною складовою незалежно від модифікатора НОНО і антисептиків біостійкі до дії бактерій-деструкторів покриттів. На поверхні перхлорвінілполіуретанової емалі, де гідроксилвмісною складовою є етер, формується біоплівка, що містить невелику кількість бактерій від $2,5 \cdot 10^2$ до $2,9 \cdot 10^2$ на 1 cm^2 площі зразка. Сульфатвідновлювані бактерії, що колонізують це покриття, продукували незначну кількість сірководню (25 мг/л середовища) і споживали тільки 95 мг/л сульфатів (що становить 32,2 % від контролю). Це свідчить про те, що СВБ, як найнебезпечніші корозійні агенти, виявляють у покритті № 2 незначну метаболічну активність і зразок № 2 – перхлорвінілполіуретан, який містить 2 % органонеорганічного олігомеру НОНО, також може бути перспективним для отримання біостійких покриттів.

ВИСНОВКИ

Проведені дослідження показали, що матеріали на основі поліуретанів з естерною гідроксилвмісною або поліуретани, модифіковані цинковим порошком, або наноструктурованим органо-неорганічним олігомерам, є біостійкими до дії бактерій-деструкторів і можуть бути рекомендовані для створення захисних протиобростаючих покриттів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Андреюк Е.И., Коптева Ж.П. Микробное повреждение изоляционных порытий газопроводов // Микробиол. журн. – 1987. – 44, № 2. – С. 46-49.
2. Андреюк К.И., Козлова І.П., Коптева Ж.П., Піляшенко-Новохатний А.І., Заніна В.В., Пуріш Л.М. Мікробна корозія підземних споруд. – Київ: Наук.думка, 2005. – 259 с.
3. Beveridge T.J., Makin S.A., Kodurugatuwa I.I., Zusheng L.I. Interactions between biofilms and the environment // FEMS Microbiology Reviews. – 1977. – 20, N 3-4. – P. 2291-2304.
4. Novak J.S., Tanenbaum S.W., Nakas J.P. Heteropolysaccharides des formation by *Arthrobacter viscosus* grown on xylose and xylose oligosaccharides // Appl. and Environ. M. – 1992. – 58, N 11. – P. 3501-3507.
5. Кузнецова В.П., Ласковенко Н.Н., Омельченко С.И. Органо-неорганические полимеры, синтез и свойства // Композиционные, полимерные материалы. – 2000. – № 2. – С. 87-91.