

УДК 676.085.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ПРОПИТОЧНОГО СОСТАВА ДЛЯ БАКТЕРИЦИДНОЙ ЗАЩИТЫ КАБЕЛЬНОЙ ПРЯЖИ

И. А. ЛАТЫШЕВИЧ¹⁺, Е. И. ГАПАНЬКОВА¹, А. Ю. КЛЮЕВ¹, Н. Р. ПРОКОПЧУК²

¹Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, ул. Сурганова, 13, 220072, г. Минск, Беларусь

²Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь

В практической деятельности человека широко используются природные материалы, основой которых является целлюлоза: древесина, бумага, хлопок, лен, пенька и др. В то же время целлюлозосодержащие материалы служат источником углеродного питания для многих живых организмов, в первую очередь для аэробных и анаэробных бактерий, а также мицелиальных грибов. Воздействие микроорганизмов на целлюлозу избирательно и зависит от тех условий, в которых находится сам материал.

Так, в условиях с пониженным содержанием воздуха, достаточно низких температур и отсутствием солнечного света, силовые кабели подземной прокладки (содержащие целлюлозные материалы: крепированную бумагу, пряжу, ткани) подвергаются отрицательному воздействию аэробных и анаэробных бактерий, которые ведут к их разрушению (пробой силового кабеля).

Поиск эффективных мер противодействия биоповреждению различных материалов – одна из самых древних научных и практических проблем, которую человеческая цивилизация решает на протяжении всего своего существования. В настоящее время более 40–50% общего объема регистрируемых в мире повреждений связано с деятельностью микроорганизмов.

Цель работы — синтез биоцида на основе таллового пек, модифицированного полиэтиленполиамином, и исследование ингибирующих свойств пропиточных составов, содержащих полученный продукт, для бактерицидной защиты кабельной пряжи и коррозионной защиты кабельной жилы.

Показана возможность его использования в пропиточных составах, применяемых для защиты кабельной пряжи, силовых кабелей подземной прокладки. С использованием ИК-спектроскопии изучен состав полученного антисептика.

Ключевые слова: пропиточный состав, биоцид, талловый пек, полиэтиленполиамин, кабельная пряжа, антимикробные свойства, антикоррозионные свойства.

STUDY OF INHIBITING PROPERTIES OF IMPREGNATING COMPOSITION FOR BACTERICIDE PROTECTION OF CABLE YARN

I. A. LATYSHEVICH¹⁺, E. I. GAPANKOVA¹, A. YU. KLYUYEV¹, N. R. PROKOPCHUK²

¹Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Surganov st., 13, 220072, Minsk, Belarus.

²Belarusian State Technological University, Sverdlova st., 13a, 220006, Minsk, Belarus.

In practical human activity natural materials are widely used, their basis is cellulose: wood, paper, cotton, linen, hemp, etc. At the same time, cellulose-containing materials serve as a source of carbon nutrition for many living organisms, primarily for aerobic and anaerobic bacteria, as well as mycelial fungi. The effect of microorganisms on cellulose is selective and depends on the conditions in which the material itself is located.

So, in conditions with low air content, low temperatures and lack of sunlight, the underground power

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: irinalatyshevitch@gmail.com.

cables (containing cellulose materials: crepe paper, yarn, fabrics) are exposed to the negative effects of aerobic and anaerobic bacteria that lead to their destruction (power cable breakdown).

The search for effective measures to counteract the biodeterioration of various materials is one of the oldest scientific and practical problems that human civilization tries to solve throughout its existence. Currently, more than 40–50% of the total volume of damage recorded in the world is due to the activity of microorganisms.

The purpose of the work — synthesis of biocide based on tall oil pitch, modified with polyethylene polyamine, and the study of inhibitory properties of impregnating compositions containing the product obtained for bactericidal protection of cable yarn and corrosion protection of the cable core.

The possibility of its use in impregnating compositions for protection of cable yarns, underground power cables is shown. Using IR spectroscopy, the composition of the antiseptic obtained was studied.

Keywords: impregnating composition, biocide, tall oil pitch, polyethylene polyamine, cable yarn, antimicrobial properties, anticorrosive properties.

Введение

На сегодняшний момент в мире существует огромное количество составов различной химической природы, защищающих изделия и механизмы от биологического повреждения [1, 2]. Однако биоповреждение целлюлозосодержащих материалов имеет свои особенности. Воздействие микроорганизмов происходит с высокой скоростью, распространяясь по всему объему изделия и т.д. В связи с чем необходимо использовать пропиточные составы, легко наносимые и проникающие в объем изделия, не влияющие на физико-механические характеристики обрабатываемых материалов, а, возможно, улучшая их отдельные эксплуатационные характеристики.

Согласно литературному обзору [3], разработан большой ассортимент биоцидов для защиты целлюлозосодержащих материалов. Однако, несмотря на достаточно большой их выбор, проблема защиты материалов, изделий и сооружений от биологического повреждения по-прежнему является актуальной. Воздействие микроорганизмов на целлюлозосодержащие материалы избирательно и зависит от тех условий, в которых находится сам материал. Биоциды разделяются по содержанию в них типа вещества, обладающего антимикробной или фунгицидной активностью, воздействию на человека и животных, по способам нанесения его на биоповрежденные поверхности. Одним из самых распространенных и широко используемых биоцидов является нафтенат меди (НФМ), представляющий собой медную соль нафтенных кислот с добавлением до 10,0 мас.% парафина или петролатума. НФМ применяют в качестве антисептика для пропитки канатной пряжи, бумаги, древесины и других материалов. В электротехнической промышленности его применяют в качестве биоцида для пропитки элементов защитных покрытий силовых кабелей подземной прокладки. Однако он не является эффективным средством для защиты покрытий кабелей от микробного воздействия клетчатковых аэробных и анаэробных бактерий. Так, в

процессе естественного старения и при повышенных температурах НФМ разлагается. Образующиеся водорастворимые медные соли в условиях нарушения целостности защитного покрова кабеля и попадания в него почвенной влаги приводят к интенсивной коррозии металлических оболочек, вызывающей пробой силового кабеля [4]. Поэтому актуальны исследования, посвященные разработке новых импортозамещающих и экспорториентированных биоцидов для Республики Беларусь и стран ЕАЭС.

Ранее разработан биоцид АС-1, не содержащий меди, широко применяемый при производстве кабелей. Однако разработанный способ получения биоцида АС-1 [5] многостадийный, связан с большим количеством сложных технологических операций: процессы получения экзотермичны, пожаро- и взрывоопасны, предполагают образование большого количества сточных вод (при получении терпеномалеиновой смолы). С целью снижения стоимости состава АС-1, упрощения его технологии (1–2 технологические стадии), улучшения совмещения с полугудроном и повышения антимикробной активности (подавление аэробных и анаэробных бактерий) пропиточных составов для пропитки элементов защитных покрытий силовых кабелей подземной прокладки нами были проведены исследования по получению биоцидов на основе отходов целлюлозно-бумажного производства — таллового пека [6].

Цель работы — синтез биоцида на основе таллового пека, модифицированного полиэтиленполиамином, и исследование ингибирующих свойств пропиточных составов, содержащих полученный продукт, для бактерицидной защиты кабельной пряжи и коррозионной защиты кабельной жилы.

Материалы и методы исследования

Для проведения исследований использовали талловый пек (ТУ 13-4000177-184-84 ПО «Соломбальский ЦБК», г. Архангельск, РФ), состоящий из смоляных (20,4%) и жирных (28,1%) кислот, окис-

ленных (28,7%) и нейтральных (22,8%) веществ. В качестве модификатора использовали полиэтиленполиамин (ПЭПА) (ТУ 2413-357-00203447-99).

Биоциды получали взаимодействием таллового пека с ПЭПА. Синтез проводили в химическом реакторе при постоянном перемешивании, температуре 190 °С в течение 2–4,5 ч.

Состав полученных биоцидов контролировали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры получали на ИК-Фурье спектрометре «Protégé 460» фирмы «Nicolet» (США) со спектральным разрешением 4 см⁻¹, исследуя образцы биоцидов в виде таблеток, спрессованных с мелкодисперсным KBr [7].

В табл. 1 представлены составы исследуемых биоцидов.

Таблица 1 — Рецептуры биоцидов
Table 1 — Formulations of biocides

№ образца	Соотношение исходных компонентов, мас. частей	
	талловый пек	ПЭПА
1	100	–
2	100	20
3	100	25
4	100	27
5	100	30
6	100	35
7	Нафтенат меди	
8	Биоцид АС-1	

Испытание антимикробных и антикоррозионных свойств осуществляли в сравнении с известными биоцидами для пропитки кабелей — НФМ [8] и составом АС-1 [5].

Испытания антимикробных свойств добавки осуществляли по методике, представленной в [4]. Воздействию бактериальной среды были подвергнуты образцы кабельной пряжи, пропитанные составом, приготовленным из полугудрона с добавлением синтезированного биоцида. Биоцид растворяли в толуоле, смешивали с полугудроном в соотношении 2:1. Полученным составом пропитывали пряжу, а затем сушили в течение 2 ч при $T = 90$ °С и 24 ч при комнатной температуре.

Содержание исследуемого вещества в кабельной пряже определяли по изменению массы пряжи до и после пропитки с учетом содержания его в полугудроне. Для определения противогнилостных свойств образцы пряжи закладывали в черноземную почву на климатическом стенде. Перед закладкой почву обогащали конским навозом и питательной средой для культивирования клетчатковых анаэробных бактерий. Методика позволяет имитировать комплексное воздействие бактерий и микроскопических грибов, действующих на защитный покров кабелей в реальных условиях эксплуатации.

Оценку антимикробной активности биоцида осуществляли по величине стойкости пряжи к разрывному усилию после проведения испытаний. В

качестве эталона испытывали пряжу с добавкой НФМ и пряжу без пропитки антисептиком. Разрывное усилие определяли на машине «Instron» при скорости движения захватов 100 мм/м [4].

Исследование бактерицидных и коррозионных свойств модифицированных образцов биоцидов на основе таллового пека осуществляли во Всероссийском научно-исследовательском проектно-конструкторском и технологическом институте кабельной промышленности (ВНИИКП, г. Москва, РФ).

Результаты и их обсуждение

Анализ ИК-спектров таллового пека, обработанного ПЭПА, показывает, что исчезают полосы поглощения С=О связи свободных карбоксильных групп олеиновой и смоляных кислот (1735, 1708 см⁻¹) и появляются полосы С=О связи амидных групп (1650, 1550 см⁻¹).

Очевидно, что эффективной основой, проявляющей биоцидные свойства, подавляющие аэробные и анаэробные бактерии, является смесь амидов жирных и смоляных кислот.

На рис. 1 представлены результаты исследования физико-химических свойств синтезированных биоцидов.

Как видно из рисунка, полученный продукт при введении в реакционную массу ПЭПА в количестве 25,0–30,0 мас. частей имеет наиболее высокую температуру размягчения $T_p = 40,0–46,0$ °С и низкое КЧ = 20,0–10,0 мг КОН/г.

Содержание НФМ и состава АС-1 в пряже составляло 5,0 мас. частей. Больше их введение в составы не целесообразно из-за их высокой стоимости и плохого совмещения с полугудроном.

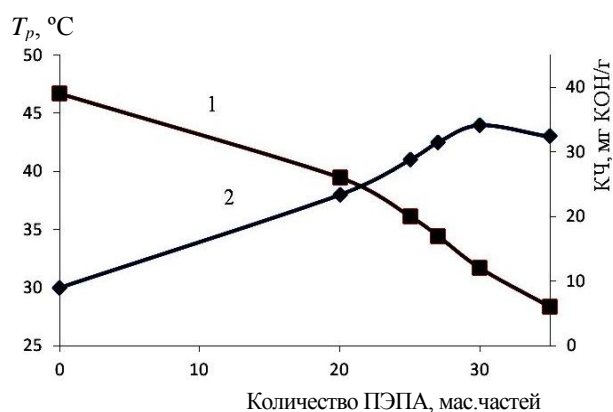


Рисунок 1 — Зависимость физико-химических свойств биоцидов от количества ПЭПА: 1 — кислотное число; 2 — температура размягчения

Fig. 1 — Dependence of physicochemical properties of antiseptic composition on the number of PEPA: 1 — acid number; 2 — softening point

Результаты испытаний антимикробных и антикоррозионных свойств биоцидов согласно табл. 1 представлены в табл. 2 и на рис. 2.

Из данных табл. 2 видно, что антимикробная активность биоцида наиболее высока при химическом модифицировании таллового пека от 25,0

до 30,0 мас. частей ПЭПА. Так, сила разрыва пряжи, обработанной пропиточным составом, содержащим 30,0 мас. частей ПЭПА, через 10 суток на 1,1%, через 30 суток на 1,5% выше, чем сила разрыва пряжи, пропитанной НФМ в этих же условиях.

Таблица 2 — Механическая прочность пряжи, обработанной пропиточным составом, после испытания в грунте (содержание биоцида в пряже — 10%)

Table 2 — Mechanical strength of yarn impregnated with antiseptic composition after testing in the soil (antimicrobial additive content in the yarn — 10%)

№ образца	Разрывное усилие, Н		
	10 сут	20 сут	30 сут
1	169	137	разрыв
2	172	139	76
3	199	157	98
4	215	200	117
5	206	174	101
6	186	132	71
7	199	154	78
8	140	121	89

Примечание: прочность исходной пряжи 128–145 Н

Ингибирующую способность оценивали по снижению массы металлических образцов после выдержки их в вытяжках из биоцидов в течение 30 сут. Водные вытяжки готовили по методике, изложенной в ГОСТ 6997-77.

Результаты испытаний приведены на рис. 2.

Как видно из данных рис. 2, скорость коррозии свинца в вытяжках из экспериментальных добавок в 5–8 раз ниже скорости коррозии в вытяжке из НФМ. Максимальный ингибирующий эффект наблюдали в вытяжке из препарата, содержащего 27,0 мас. частей ПЭПА в талловом пеке: скорость коррозии алюминия максимально снижается в 4 раза, свинца — в 8 раз, а стали — в 2 раза.

Таким образом, как видно из данных табл. 2 и рис. 1, 2, разработанный биоцид по антимикробным и антикоррозионным свойствам превышает известные НФМ и АС-1.

При испытании токсикологических свойств препарата, содержащего 100,0 мас. частей таллового пека и 30,0 мас. частей ПЭПА, установлено, что летальная доза ЛД₅₀ = 245 мг/кг, ЛД₁₆ = 161 мг/кг и ЛД₈₄ = 395 мг/кг, т. е. препарат по параметрам острой внутрибрюшной токсичности относится в 3-му классу токсичности — умереннотоксичным веществам (по классификации К. К. Сидорова), что делает его перспективным для внедрения в народное хозяйство.

Разработанный биоцид получил условное название АС-2. На состав АС-2 разработана техническая документация и токсикологический паспорт. На Соломбальском целлюлозно-бумажном комбинате (ОАО «Соломбальский ЦБК», г. Архангельск, РФ) выпущена опытная партия состава АС-2 в количестве 2 т, которая прошла успешные испытания на кабельных заводах России и рекомендована к внедрению. Ввиду того, что технология получения состава АС-2 проста и не требует сложного технологического оборудования, она с успехом могла бы использоваться на химических предприятиях стран ЕАЭС.

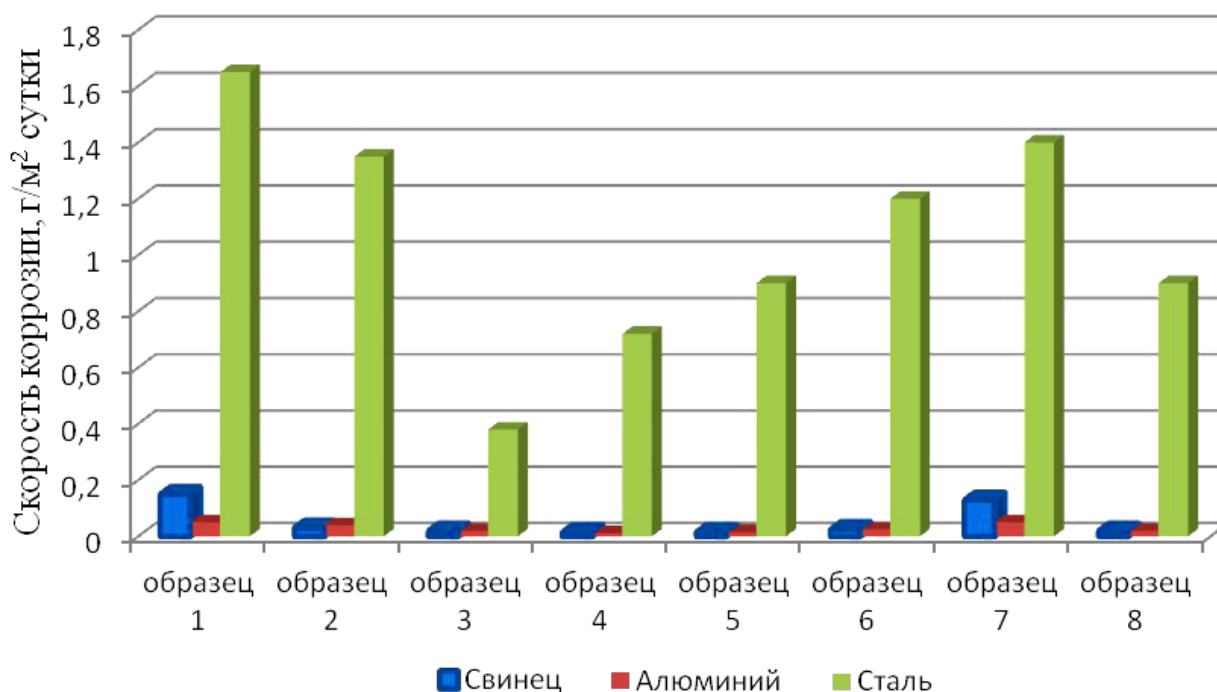


Рисунок 2 — Ингибирующая способность водных вытяжек из биоцидов
Fig. 2 — Corrosion activity of aqueous extracts from experimental additives

Выводы

Получены пропиточные составы, применяемые для защиты кабельной пряжи силовых кабелей подземной прокладки, содержащие биоциды на основе отхода целлюлозно-бумажного производства — модифицированного таллового пека. Установлено, что применение таких пропиточных составов снижает скорость коррозии свинца в 8 раз, алюминия — в 4 раза, стали — в 2 раза по сравнению с составами, содержащими нафтенат меди. По антимикробным свойствам состав превосходит широко применяемые биоциды АС-1 и НФМ. Также следует отметить, что найден один из путей утилизации отхода целлюлозно-бумажного производства — таллового пека.

Обозначения

АС — антисептический состав; КЧ — кислотное число; ЛД — летальная доза; НФМ — нафтенат меди; ПЭПА — полиэтиленполиамин; T_p — температура размягчения.

Литература

- Chiellini E. Environmentally Compatible Food Packaging // *Engineering&Transportation*, 2008, p. 574.
- Михаловский И. С., Волнянко Е.Н., Тарасевич В.А., Мельникова Г.В. Биоцидные субстанции из триглицеридных наноструктур с полигексаметиленгуанидинами для биостойких технологических сред // *Полимерные материалы и технологии*, 2016. Т.2. №3. С. 63–66.
- Клюев А. Ю., Козлов Н.Г., Прокопчук Н.Р., Рожкова Е.И., Горчарик Н.Д. Антисептики на основе терпеноидных соединений: получение, свойства и применение (обзор)// *Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология*. 2014. № 4. С. 48–54.
- Пурши А. М. Микробная коррозия элементов кабелей связи // Докл. 3-й Всесоюз. конф. по биоповреждениям : тез. докл. всесоюз. конф. (Москва, 19-21 октября 1987 г.): в 4 т. Т. 1. М., 1987. С. 177–178.
- А. с. 1807051 СССР, МКИ С 07 D 209/48, С 23 F 11/14. Способ получения антимикробной и антикоррозионной добавки для пропитки кабелей / Р. Г. Шляшинский, А. Е. Израилев, И. Б. Пешков, Д. И. Белый, А. С. Дегтяренко, А. Д. Чередниченко, С. С. Пуят, А. Ю. Клюев, А. И. Ламоткин, А. К. Страх, О. А. Новиков, А. К. Рудакова, Л. В. Саранин, А. Н. Проневич (Институт физико-органической химии АН БССР, Научно-производственное объединение Всесоюзного научно-исследовательского, проектно-конструкторского и технологического института кабельной промышленности, Белорусский технологический институт им. С.М. Кирова). N 4685332/04; заявл. 25.04.89; опубл. 07.04.93, Открытия. Изобрет. 1993. № 13. С. 84.
- А. с. 1823434 СССР, МКИ С 07 С 233/02, С 23 F 11/14. Способ получения антимикробной и антикоррозионной добавки для пропитки кабелей / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Клюев, А. Е. Израилев, Г. Г. Свалов, Д. И. Белый, А. Д. Чередниченко, А. А. Эрдман, С. С. Пуят, Г. П. Макиенко, В. Д. Кошкин, А. П. Драчев, С. Ю. Бачурихин (Институт физико-органической химии АН БССР, Научно-производственное объединение Всесоюзного научно-исследовательского, про-

ектно-конструкторского и технологического института кабельной промышленности). N 4928275/04; заявл. 19.02.91; опубл. 12.10.92, Открытия. Изобрет. 1992. № 11. С. 85.

- Латышев И. А., Лысенко Г. Н., Прокопчук Н. Р., Клюев А. Ю., Козлов Н. Г., Латышев И. А. Исследование полноты отверждения эпоксидных смол терпеноидномалеиновыми аддуктами методом ИК-спектроскопии // *Полимерные композиты и трибология (Поликомтриб-2017): тез. докл. Международной научно-технической конференции (Гомель, 27–30 июня 2017 г.)*, Гомель, 2017. С. 76.
- ГОСТ 9549-80. Нафтенат меди для противогнилостных составов. Технические условия. Введен 1981-01-01. М.: Изд-во стандартов, 1995. 6 с.

References

- Chiellini E. Environmentally Compatible Food Packaging. *Engineering&Transportation*, 2008, pp. 574.
- Mihalovskiy I. S., Volnyanko E. N., Tarasevich V. A., Melnikova G. B. Biotsidnyie substantsii iz triglitseridnyih nanostruktur s poligeksametilenguanidinami dlya biostoykikh tehnologicheskikh sred [Biocidal substances from triglyceride nanostructures with polyhexamethyleneguanidines for biostable technological media]. *Polimernye materialy i tehnologii* [Polymer materials and technologies], 2016, vol.2, no. 3, pp. 63–66.
- Klyuev A. Yu., Kozlov N. G., Prokopchuk N. R., Rozhkova E. I., Gorscharik N. D. Antiseptiki na osnove terpenoidnyih soedineniy: poluchenie, svoystva i primenenie (Obzor) [Antiseptics based on terpenoid compounds: preparation, properties and application (review)]. *Trudy BGTU. Himiya, tehnologiya organicheskikh veshchestv i biotehnologiya* [Proceedings of BSTU. Chemistry, technology of organic substances and biotechnology], 2014, no. 4, pp. 48–54.
- Purshi A. M. Mikrobnaya korrozziya elementov kabeley svyazi [Microbial corrosion of elements of communication cables]. *Doklady 3-y Vsesoyuz. konf. po biopovrezhdeniyam : tezisy dokladov vsesoyuz. konf.* [Abstract of thesis cand. of tech. sci.] Moscow, 1987. pp. 177–178.
- Shlyashinsky R. G., Israel A. E., Peshkov I. B., White D. I., Degtyarenko A. S., Cherednichenko A. D., Poyat S. S., Klyuev A. Yu., Lamotkin A. I., Fear A. K., Novikov O. A., Rudakova A. K., Saranin L. V., Pronevich A. N. Sposob polucheniya antimikrobnoy i antikorroziyionnoy dobavki dlya propitki kabeley [Method for obtaining an antimicrobial and anticorrosive additive for impregnating cables]. Author's certificate USSR, no. 1807051, 1993.
- Shlyashinskiy R. G., Klyuev A. Yu., Izrailev A. E., Svalov G. G., Belyiy D. I., Cherednichenko A. D., Erdman A. A., Puyat S. S., Makienko G. P., Koshkin V. D., Drachev A. P., Bachurihin S. Yu. Sposob polucheniya antimikrobnoy i antikorroziyionnoy dobavki dlya propitki kabeley [Method for obtaining an antimicrobial and anticorrosive additive for impregnating cables]. Author's certificate USSR, no. 1823434, 1992.
- Latyshovich I. A., Lyisenko G. N., Prokopchuk N. R., Klyuev A. Yu., Kozlov N. G. Issledovanie polnoty otverzheniya epoksidnyih smol terpenoidnomaleinovymi adduktami metodom IK-spektroskopii [A study of the completeness of curing epoxy resins with terpenoid-maleic adducts by IR spectroscopy]. *Polimernye kompozity i tribologiya (Polikomtrib-2017): tez. dokl. Mezhdunarodnoy nauchno-tehnicheskoy konferentsii (Gome', 27–30 iyunya 2017 g.)* [Polymer composites and tribology (Polycomtrib-2017): abstract of thesis cand. of tech. sci.], Gome', 2017, pp.76.
- ГОСТ 9549-80. Нафтенат меди для противогнилостных составов. Технические условия [State Standard 9549-80. Copper naphthenate for preservative compounds. Specifications]. Moscow, Standartinform Publ., 1995. 6 p.

Поступила в редакцию 09.02.2018