

УДК 577.3

## БИОЦИДНЫЕ СУБСТАНЦИИ ИЗ ТРИГЛИЦЕРИДНЫХ НАНОСТРУКТУР С ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНАМИ ДЛЯ БИОСТОЙКИХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СРЕД

И.С. МИХАЛОВСКИЙ<sup>1+</sup>, Е.Н. ВОЛНЯНКО<sup>2</sup>, В.А. ТАРАСЕВИЧ<sup>3</sup>, Г.Б. МЕЛЬНИКОВА<sup>4</sup>

<sup>1</sup> «Белорусский государственный экономический университет (кафедра физикохимии материалов и производственных технологий)», пр. Партизанский, 26, 220070, Минск, Беларусь;

<sup>2</sup> ГНУ «Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси», 246050, г. Гомель, ул. Кирова, 32а, Беларусь;

<sup>3</sup> ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси», ул. Ф. Скорины, 36, 220141, г. Минск, Беларусь;

<sup>4</sup> ГНУ «Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси», ул. П. Бровки, 15, 220072, г. Минск, Беларусь.

*Исследованы дисперсные субстанции из наноструктур триглицеридов ненасыщенных жирных кислот и биологически активных полимеров – производных полигексаметиленгуанидина (бензоата, фосфата, хлорида, лактата). Методами светорассеяния и атомно-силовой микроскопии изучены их агрегативная и седиментационная устойчивость. Показано, что введение производных полигексаметиленгуанидина в триглицеридные дисперсные системы позволяет стабилизировать их структуры и повысить биостойкость. Экспериментальный образец дисперсного биоцида апробирован в качестве биозащитного средства смазочно-охлаждающих жидкостей на основе жирных кислот растительного происхождения.*

**Ключевые слова:** биологически активные полимеры, наноструктуры, триглицериды ненасыщенных жирных кислот, биостойкие технологические среды.

### Введение

Производственные циклы в металлообработке, невозможно осуществить без использования технологических сред (ТС) [1–3]. Постоянный контакт с внешней средой, влияние климатических факторов, сложные технологические операции при обработке неочищенных заготовок, недостаточный уровень культуры производства обуславливают интенсивное биоповреждение ТС и последующую их непригодность по санитарно-гигиеническим нормам [4].

На основании анализа продукции отечественных и зарубежных производителей можно выделить незначительное число компаний, предлагающих ТС триботехнического назначения с биопротекторными свойствами. Среди них известны швейцарская компания «BLASER Swissslube AG», шведская «Statoil Lubricants», предлагающие ассортимент биозащитных продуктов [5, 6]. Среди крупных производителей ТС в Российской Федерации можно отметить ЗАО НПО «Промэкология» (г. Омск), компанию ООО «ФИЛТЭК» (Нижегородская область, г. Дзержинск), ЧП «Славнефтехим», позиционирующих себя на рынке технологических средств как производителей продуктов, устойчивых к био-

вреждениям [7–9]. В Республике Беларусь проблемами биостойкости занимаются в ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси» [10]. В этой связи безусловно актуальными являются исследования, направленные на разработку и изготовление ТС с защитой от биоповреждений.

**Цель работы** – разработка новых методов получения дисперсных биоцидов на основе наноструктур из триглицеридов ненасыщенной жирной кислоты и биоактивного полимера полигексаметиленгуанидина для биостойких ТС триботехнического назначения.

### Материалы и методы исследования

В работе использовали триглицериды олеиновой кислоты высокой степени очистки производства «Sigma-Aldrich». Точные (до 0,0001 г) навески триглицеридов (вязкая жидкость) готовили с использованием предварительно прокаленной микропипетки с наконечниками 20–200 мкм производства «Transfèrpette» (ФРГ) на электронных микровесах с самокалибровкой производства «Ohaus» (США).

Эффективные дезинфектанты – производные

+ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: jozef\_m@tut.by

полигексаметиленгуанидина (бензоат, фосфат, хлорид, лактат) синтезированы в лаборатории полимерных биоактивных веществ ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси». Полимеры гуанидина характеризуются высокими биоцидными свойствами [10, 11] и низкой токсичностью [12].

Высокодисперсные коллоиды из триглицеридов получали с использованием ультразвуковой техники. Вначале готовили эмульсию триглицеридов олеиновой кислоты в водной среде с помощью магнитной мешалки ММ-5 (магнитные роторы покрыты тефлоном). Затем эмульсию обрабатывали ультразвуком с использованием установки ИЛ100-6/1 производства ООО «Ультразвуковая техника – ИНЛАБ» (РФ) с магнестрикционным преобразователем электромагнитной энергии с водяным охлаждением. Частота ультразвуковых колебаний составляла 22 кГц, мощность 700 Вт. Использовали волновод с коэффициентом передачи акустической энергии 1:1.

Полученную триглицеридную дисперсную систему инкубировали 3 ч в темноте при температуре 20 °С. Затем ее центрифугировали 10 мин при 3000 об/мин на центрифуге «Hettich Universal 320R» (ФРГ). Исключали фракцию коллоида вблизи поверхности раздела фаз с воздушной средой. Готовый коллоид из триглицеридов хранили в темноте при температуре 20 °С.

Агрегативную и седиментационную устойчивость коллоида из триглицеридов олеиновой кислоты без и в присутствии полигексаметиленгуанидина (ПГМГ) исследовали методом светорассеяния на длине волны 600 нм (молекулы триглицеридов и ПГМГ не поглощают излучение данной длины волны [13]). Спектральные измерения проводили с помощью цифрового спектрофлуориметрического комплекса СМ2203 «Солар» (РБ), работающего в режиме спектрофотометра. Регистрировали изменение спектра поглощения образца коллоида от времени его инкубирования (режим «Кинетика») в термостатируемой кварцевой кювете (оптический путь 1 см) при равномерном перемешивании с помощью конструктивно встроенной в кюветное отделение и программно управляемой магнитной мешалкой. Шаг сканирования – 0,5 с, оптическая щель – 2 нм.

Структуру дисперсной фазы исходных коллоидов из триглицеридных структур с полимерами ПГМГ исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в статическом режиме работы прибора «НТ-206» (РБ) со стандартными кремниевыми кантилеверами жесткостью 3 Н/м.

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведена зависимость оптической плотности триглицеридной дисперсной системы  $D$  от времени ее инкубирования  $t$ . Наблюдается заметное падение значения величины  $D$  высокодисперсного триглицеридного коллоида, что свидетельствует о низкой агрегативной и седиментационной ус-

тойчивости продукта. Прогнозируя поведение этой дисперсной системы на длительный период, можно предположить, что время ее жизни неудовлетворительно мало. Введение водного раствора полигексаметиленгуанидинбензоата (ПГМГ-Б) в триглицеридный коллоид позволяет стабилизировать дисперсную систему: значение оптической плотности относительно быстро (15–20 мин) становится постоянным, что свидетельствует о стабилизации триглицеридных частиц и получении агрегативно и седиментационно устойчивых коллоидов.

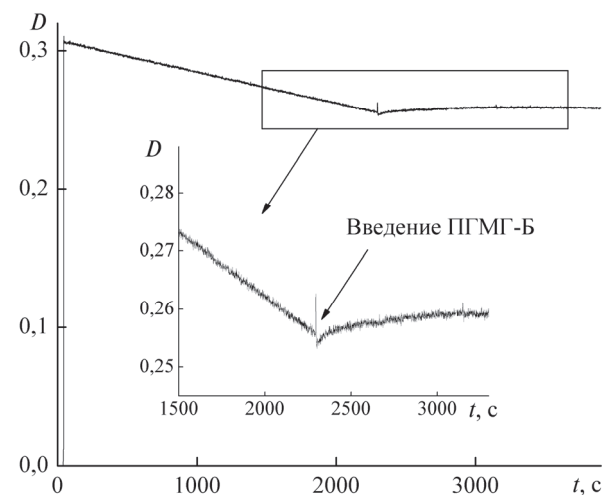


Рисунок 1 – Зависимость оптической плотности коллоида из триглицеридных структур без и с полигексаметиленгуанидинбензоатом (ПГМГ-Б) от времени  $t$  при  $T = 23$  °С. Отношение весовых концентраций триглицерида:ПГМГ-Б составляет 1:0,5 соответственно.

Аналогичные результаты по светорассеянию получены с использованием фосфата, хлорида, лактата полигексаметиленгуанидина. Графики изменения оптической плотности качественно имеют такой же характер, а триглицеридные дисперсные системы так же успешно стабилизируются производными ПГМГ.

Очевидно, что получение стабильной дисперсной системы обусловлено структурными особенностями, изучение которых позволяет выявить механизмы стабилизации и прогнозировать поведение подобных дисперсных систем.

Размер дисперсных частиц оценивали по 2D-изображению путем построения профиля по линии сканирования с использованием специализированного программного пакета SurfaceExplorer. Размер дисперсной структуры определяли, как перепад высоты ( $z$ ) на профиле в нижней и верхней точке выделенной частицы.

Установлено, что триглицериды олеиновой кислоты на гидрофилизированной кремниевой подложке образуют сегменты, по форме близкие к сферическим (рис. 2, а). Среднее значение линейного размера сегмента триглицеридной структуры по высоте составляет от 2 до 20 нм. В ширину (диаметр основания сегмента) среднее значение линейного размера дисперсных структур колеблется в более

широких пределах – от 150 до 500 нм. Аналогичным образом проведены расчеты размера остальных дисперсных частиц. Разброс величины диаметра, очевидно, связан с «растеканием» триглицеридных структур на кремниевой подложке. Справедливо предположить, что в водной среде для гидрофобных триглицеридных структур также характерна сферическая форма. Сравнивая объем сегмента из триглицеридов на предварительно гидрофилизированной кремниевой подложке с объемом сферы в водной среде, получили среднее значение радиуса триглицеридных структур, около 40 нм.

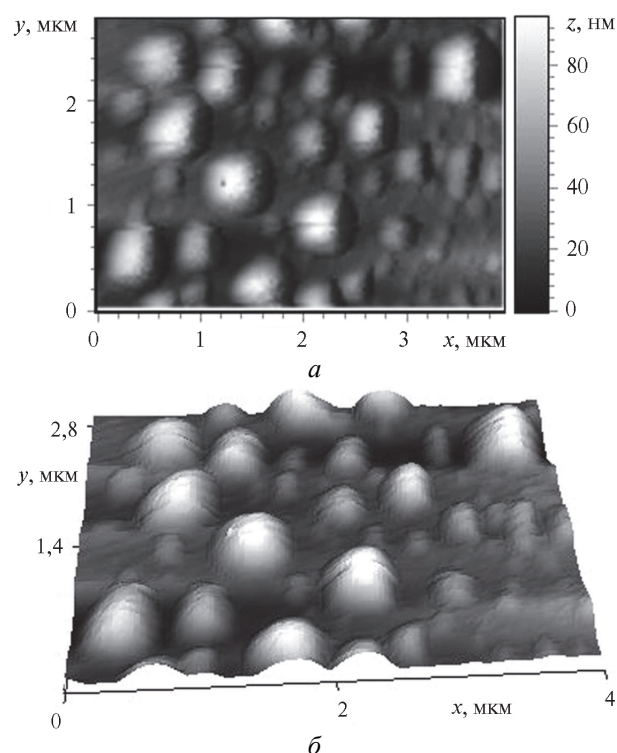


Рис. 2. 2D (а) и 3D (б) АСМ-изображения структур из ПГМГ-Б и триглицеридов олеиновой кислоты

На рис. 2, б представлено 3D-изображение структур комплексов триглицеридов олеиновой кислоты с ПГМГ-Б на гидрофилизированной кремниевой подложке. Видно, что сегмент-подобная форма также характерна и для комплексов триглицеридных структур с полигуанидином.

Профиль размера структурной единицы представлен на рис. 3. После включения в триглицеридные структуры полимера гуанидина среднее значение линейного размера комплекса по высоте больше, чем исходная триглицеридная структура. Установлено, что среднее значение линейного размера частиц с полигуанидином по высоте изменяется от 20 до 100 нм. По диаметру сегмента из дисперсных структур с ПГМГ среднее значение линейного размера колеблется в пределах от 200 до 700 нм. В целом, приведенные данные показывают, что включение полигуанидина в триглицеридные структуры увеличивает их линейные размеры, вероятно, обусловленные полимерной природой ПГМГ, одновре-

менно обеспечивая агрегативную и седиментационную стабильность дисперсной системы в течение длительного времени. Так, в закрытом состоянии при комнатной температуре 18–20 °С полученная субстанция хранится более 1 года.

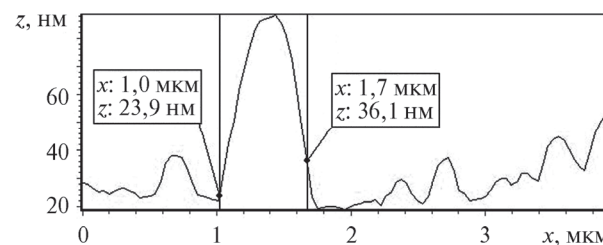


Рис. 3. Профиль поперечного сечения частицы из ПГМГ-Б и триглицеридов олеиновой кислоты

Следует отметить высокие биоцидные свойства полученной низкоразмерной дисперсии полигуанидина и триглицеридных структур. Показана высокая повреждающая активность субстанции по отношению к бактериям [14]. При 0,05 мас.% ПГМГ в триглицеридной дисперсии концентрация распространенных бактерий *Pseudomonas fluorescens* снижается более чем на восемь порядков, что позволяет полученную систему считать биостойкой [14].

Экспериментальный образец дисперсного биоцида из триглицеридных наноструктур и полигексаметиленгуанидингидрохлорида в водной среде апробирован в качестве биозащитного средства смазочно-охлаждающих жидкостей на основе жирных кислот растительного происхождения, предназначенной для механической обработки изделий из металлов и сплавов [15]. Установлено, что введение препарата (в концентрации от 1 до 5 мас.%) в водный раствор концентрата смазочно-охлаждающей жидкости обеспечивает высокую седиментационную и агрегативную устойчивость дисперсной системы, не влияет на вязкость технологической жидкости. При детальной доработке технологии дисперсный биоцид может быть использован в качестве биологической защиты смазочно-охлаждающих жидкостей при промышленном производстве.

## Заключение

Предложен комплексный метод формирования агрегативно и седиментационно устойчивой дисперсной субстанции из биологически активных полимеров, производных полигексаметиленгуанидинов и триглицеридных наноструктур для биопротекторной основы технологических сред. Показаны структурные особенности, позволяющие выявить некоторые механизмы формирования коллоидно устойчивой системы.

## Обозначения

ТС – технологические среды; ПГМГ – полигексаметиленгуанидин; ПГМГ-Б – полигексаметиленгуанидинбензоат; АСМ – атомно-силовая микроскопия.

## Литература

1. Холодкова, А.Г. Общие основы технологии металлообработки и работ на металлорежущих станках / А.Г. Холодкова. – М.: Изд. центр «Академия», 2014. – 256 с.
2. Рыжкин, А.А. Обработка материалов резанием / А.А. Рыжкин, К.Г. Шучев, М.М. Климов. – Ростов-на-Дону: Изд. Центр ДГТУ. – 2007. – 418 с.
3. Кокорин, В.Н. Применение смазочно-охлаждающих технологических жидкостей в производстве прокатки листового материала / В.Н. Кокорин, Ю.А. Титов. – Ульяновск: УлГТУ, 2004. – 55 с.
4. Санитарные нормы и правила «Санитарно-эпидемиологические требования для организаций, осуществляющих механическую обработку металлов» // Министерство здравоохранения Республики Беларусь [Электронный ресурс]. – 2012. – Режим доступа: [http://minzdrav.gov.by/.../000127\\_216450\\_PostMZ\\_N182\\_2012.doc](http://minzdrav.gov.by/.../000127_216450_PostMZ_N182_2012.doc). – Дата доступа: 5.03.2016.
5. Liquidtool// BLASER Swissslube AG [Электронный ресурс]. – 2014. – Режим доступа: <http://www.blaser.com/index.cfm?type=start&navid=481&land=us>. – Дата доступа: 5.02.2016.
6. Product Data Sheet, Metalworking fluids // STATOIL [Электронный ресурс]. – 2016. – Режим доступа: [http://www.statoillubricants.com/en\\_EN/pg1334073951926/business/ProductData/ProductDataSheets.html](http://www.statoillubricants.com/en_EN/pg1334073951926/business/ProductData/ProductDataSheets.html). – Дата доступа: 5.02.2016.
7. Водосмешиваемые смазочно-охлаждающие жидкости // ЗАО НПО «Промэкология» [Электронный ресурс]. – 2016. – Режим доступа: <http://www.smazprom.ru>. – Дата доступа: 7.02.2016.
8. Жидкость смазочно-охлаждающая ПГВ-МС // ООО «ФИЛТЭК» [Электронный ресурс]. – 2016. – Режим доступа: <http://filteknn.ru/zhidkost-smazochno-ohlazhdayuschaya>. – Дата доступа: 7.02.2016.
9. Смазочно-охлаждающие жидкости // Славнефтехим [Электронный ресурс]. – 2013. – Режим доступа: <http://www.slavoil.com/ru/products/241>. – Дата доступа: 8.02.2016.
10. Тарасевич, В.А. Синтез и биоцидные свойства производных полигексаметиленгуанидина / В.А. Тарасевич, В.Н. Макадун, Н.А. Белясова, Л.И. Антоновская, В.А. Добыш // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2010. – № 3. – С. 78–83.
11. Güthner, T. Guanidine and Derivatives/ T. Güthner, B. Mertschen, B. Schulz. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. – 2006.
12. Жолдакова З.И., Одинцов Е.Е., Харчевникова Н.В., Беляева Н.Н., Тульская Е.А., Зайцев Н.А. Полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГ – гидрохлорид) // Токсиколог. вестник, 2004. № 6. – С. 34-35.
13. Михаловский И.С., Тарасевич В.А., Агабеков В.Е., Мельникова Г.Б., Самойлов М.В. Наноструктурированные триглицеридные коллоиды для лекарственных препаратов ветеринарного назначения/ Междунар. научно-практ. конф. «Экспериментальная и клиническая фармакология», 29–30 сентября 2011 г., г. Гродно // Гродно: ГрГМУ. – 2011. – С. 143–146.
14. Михаловский И.С., Самойлов М.В., Тарасевич В.А., Белясова Н.А. Триглицерид-полигуанидиновые дисперсии и их биоцидные свойства / Молекулярные, мембранные и клеточные основы функционирования биосистем: Междунар. науч. конф.; X съезд белорусского общественного объединения фотобиологов и биофизиков, 19–21 июня 2012 г., г. Минск // Сборник статей в 2 ч. под ред. И.Д. Вологовского, С.Н. Черенкевича. – Мн.: Изд. центр БГУ, 2012, ч. 1, С. 54–56.
15. Михаловский И.С., Тарасевич В.А., Агабеков В.Е., Волнянко Е.Н., Самойлов М.В. Дисперсные субстанции из триглицеридов и производных полигексаметиленгуанидина для защиты смазочных охлаждающих жидкостей от биоповреждений / Междунар. научно-техн. конф. «Полимерные композиты и трибология» (Поликомтриб-2013), г. Гомель, 24–27 июня 2013 г. / Гомель: ИММС им. В.А. Белого, 2013, С. 152.

Mikhailovsky J.S., Volniano E.N., Tarasevich V.A., Melnikova G.B.

**Biocidal substances from triglycerides nanostructures with polyhexamethyleneguanidines for biostable technological media.**

Complexes from biologically active polymers of derivatives of polyhexamethyleneguanidine (benzoate, phosphate, chloride, lactate) and nanostructures from nonsaturated triglycerides of oleic acid in the water environment are created. These substances which are characterized by high biocidal activity can be a basis of technological of various functional purpose media.

**Keywords:** biologically active polymers, nanostructures, nonsaturated fatty acids, biostable technological media.

*Поступила в редакцию 03.06.2016.*

© И.С. Михаловский, Е.Н. Волнянко, В.А. Тарасевич, Г.Б. Мельникова, 2016.