

УДК 547.495+666.3-127+615.28

В. А. ДОБЫШ¹, А. И. ИВАНЕЦ², Т. А. АЗАРОВА², Д. БАТСУРЭН³, Ж. ТУНСАГ³,
Ж. ОЮУНЦЭЦЭГ³, Ж. ГАНБААТАР³, В. А. ТАРАСЕВИЧ¹, академик В. Е. АГАБЕКОВ¹

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БИОАКТИВНЫХ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ КЕРАМИЧЕСКИХ ФИЛЬТРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

¹Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск

²Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск

³Институт химии и химической технологии

Монгольской академии наук, Улан-Батор

Поступило 18.02.2015

Введение. Пористые керамические материалы широко используются в системах стерилизующей фильтрации жидкостей и газов [1]. При этом процесс длительной эксплуатации фильтрующих конструкций сопровождается неконтролируемым ростом колоний микроорганизмов на контактных с фильтратом поверхностях, что ухудшает качество очистки, уменьшает производительность систем и затрудняет процесс их последующей регенерации. Одним из возможных решений по устранению указанного недостатка является придание фильтрующей поверхности биоцидных свойств.

В настоящее время имеется ограниченная информация о методах создания пористых фильтрующих материалов, характеризующихся высокой производительностью, селективностью, прочностью, значительным ресурсом работы и обладающих биоцидными свойствами [2]. Одним из перспективных направлений исследований, направленных на формирование антимикробных свойств фильтрующих поверхностей керамик, является создание биоцидных структур полифункционального действия, содержащих в своем составе активные агенты «неорганической» и «органической» природы, совместимых с минеральной матрицей.

Базовыми органическими антисептиками, исследованными в работе, являлись производные полигексаметиленгуанидина (ПГМГ). Большинство известных полигуанидинов удовлетворяют многим требованиям, предъявляемым к современным биоцидам. Они малотоксичны по отношению к теплокровным, нелетучи, хорошо растворимы в воде, не имеют запаха, устойчивы при хранении и обладают высокой активностью по отношению к различного рода микроорганизмам. Данные полимерные биоциды имеют также ряд существенных преимуществ по сравнению с низкомолекулярными, обусловленных их высокой экологической и токсикологической безопасностью [3].

Полигуанидины позволяют варьировать состав и свойства путем изменения строения и степени полимеризации катионной гуанидиновой части макромолекулы, с одной стороны, и природы аниона, с другой [4; 5]. Изменением химической природы аниона могут быть получены водо- и маслорастворимые соединения, эмульсии и суспензии на их основе, а также «гибридные» органоминеральные продукты.

Одним из путей химической модификации полигуанидинов может быть использование в процессе синтеза производных полифосфорных и гетерополикислот как доноров аниона. Выбор неорганических поликислот обусловлен их высокой степенью сродства к алюмосиликатным матрицам [6; 7]. Кроме того, можно ожидать проявления синергетического эффекта при введении в состав основной макромолекулы боковых фрагментов с антимикробными свойствами.

Цель работы – синтез и изучение строения органоминеральных («гибридных») биоцидных структур на основе ПГМГ и неорганических поликислот, а также разработка метода нанесения

и закрепления их на поверхности пористой алюмосиликатной керамики с целью придания материалу биоцидных свойств.

Экспериментальная часть. Органоминеральные продукты получали взаимодействием олигомерных алюмофосфатов (ОАФ) [8] с основанием ПГМГ [9] и гидрокарбонатом меди (II). К раствору 65 %-ной ортофосфорной кислоты объемом 202 мл, нагретому на силиконовой бане до 110 °С, при интенсивном перемешивании добавляли порциями по 5 г суспензию 50 г $Al(OH)_3$ в 15 мл 65 %-ной ортофосфорной кислоты и 35 мл дистиллированной воды. Каждую последующую порцию суспензии вводили после полного растворения предыдущей. После добавления всего количества гидроксида алюминия реакционную смесь дополнительно перемешивали 2 ч при 110 °С и получали вязкую, прозрачную, бесцветную жидкость плотностью 1,9–2,1 г/см³.

Синтез медьсодержащих органоминеральных продуктов проводили по следующей методике: к 20 мл 50 %-ного водного раствора ОАФ при перемешивании добавляли 0,95 г гидрокарбоната меди ($Cu_2CO_3(OH)_2$), затем 230 мл 3 %-ного водного раствора основания ПГМГ. Продолжительность реакции – 2 ч. В результате образуется устойчивая суспензия голубого цвета со средним размером частиц ~100 нм и pH 7,0. Содержание твердой фазы 8,8 масс. %.

В качестве пористой силикатной керамики использовали многослойный фильтрующий материал, изготовленный на основе кремнезёмов Монголии. Нанесение и закрепление органоминерального биоцидного композита: фильтроэлемент диаметром 65 мм и длиной 100 мм, нагретый в сушильном шкафу до 160–170 °С, полностью погружали в суспензию композита и выдерживали 2 мин. Затем извлекали его и удаляли избыток композита свободным стеканием его с поверхности, удерживая фильтр вертикально в течение 30 мин. После этого фильтроэлемент сушили при температуре 120 °С – 1 ч, поднимали температуру до 180 °С и выдерживали еще 40 мин.

Физико-механические свойства исходного керамического фильтра и фильтра с модифицированной поверхностью определяли по методикам, представленным в [10; 11].

ИК-спектры производных ПГМГ в виде таблеток в KBr снимали на спектрофотометре TENSOR 27, спектры ЯМР ³¹P и ²⁷Al – на приборе Bruker Avance 500 в D₂O. Потенциометрическое титрование проводили при 20 °С. Концентрация ОАФ в растворе составляла 6,2 г/л, в качестве титранта использовали основание ПГМГ (30 г/л) и 0,17 Н NaOH.

Антимикробные свойства образцов керамических фильтров исследовали методом оценки респираторной активности по отношению к облигатно аэробным микрококкам АА1. Исследуемый материал помещали в пробирку с тест-культурой (~10⁷ КОЕ/мл) и выдерживали 30 мин, затем определяли концентрацию кислорода в среде с использованием портативного кислородомера АЖА-101МА. Регистрацию исходной концентрации растворенного молекулярного кислорода в питательной среде проводили до внесения в него биоцидного материала. Строили графические зависимости концентрации растворенного кислорода в питательной среде с биозащищенным материалом и без него от длительности инкубирования.

Результаты и их обсуждение. Две точки эквивалентности при pH 3,67 и 8,85 (титрант – основание ПГМГ) и при pH 4,33 и 9,37 (NaOH) на кривых потенциометрического титрования (рис. 1) сви-

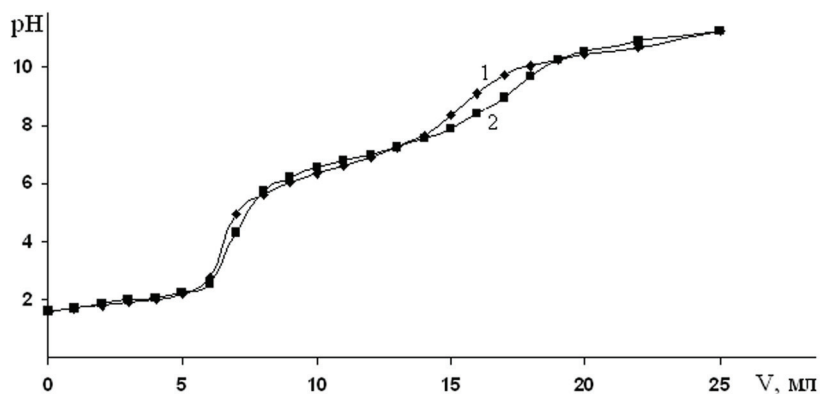


Рис. 1. Кривые титрования ОАФ (6,2 г/л): V – количество раствора основания ПГМГ (30 г/л) (1), количество 0,17 Н раствора NaOH (2)

детельствуют, что ОАФ имеют строение, подобное полифосфорным кислотам [12]. Сами кривые титрования ОАФ имеют сходный характер, поэтому можно предположить, что полимерная природа основания ПГМГ не оказывает влияния на степень диссоциации ионогенных групп. Это свидетельствует и о том, что высоко- и низкомолекулярные продукты ОАФ имеют подобное строение.

Характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах ОАФ и ОАФ-Сu, приведенные в табл. 1, соответствуют известным спектральным данным для алюмофосфатов, представленным в работах [12–14]. В спектре ОАФ–ПГМГ-Сu наблюдается смещение валентных колебаний ОН-групп в длинноволновую область на 73 см^{-1} по сравнению со спектром ОАФ–ПГМГ, что свидетельствует о появлении гидроксильных групп, взаимодействующих с катионом меди (II) и не участвующих в образовании водородных связей [13]. Кроме того, на спектре появляются интенсивные полосы поглощения с максимумами при 1050 и 418 см^{-1} , характеризующие деформационные колебания связи Cu–ОН и валентные колебания связи Cu–О соответственно [15; 16].

Т а б л и ц а 1. Характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах биоцидного композита (ОАФ–ПГМГ–Сu) и алюмофосфатов (ОАФ, ОАФ–Сu, ОАФ–ПГМГ), см^{-1}

ОАФ	ОАФ–Сu	ОАФ–ПГМГ	ОАФ–ПГМГ–Сu	Характеристика
3357	3446	3335	3408	$\nu(\text{OH})$
3283	3202			$\nu(\text{OH})$
		3201	3197	$\nu(\text{NH}_2)$
		2933	2931	$\nu(\text{CH})$
		2858	2857	$\nu(\text{CH})$
		1638	1637	$\nu(\text{C}=\text{N})$
		1562		$\delta(\text{NH}_2)$
		1467	1465	$\delta(\text{NH}_2^+)$
	1384	1354	1357	$\delta(\text{POH})$
1128	1109	1067	1050	$\delta(\text{Al-OH})$
985	959	987		$\nu(\text{P-O-P})$
918	899	851	859	$\nu(\text{P=O})$
			418	$\nu(\text{Cu-O})$

В спектре ЯМР ^{31}P ОАФ присутствует дублетный сигнал при $\delta_p 7,67\text{--}8,27$ м. д. характерный для триполифосфатов алюминия и синглетный сигнал при $\delta_p 12,6$ м. д., соответствующий пирофосфату алюминия [17]. В спектре ЯМР ^{27}Al наблюдается синглетный сигнал при $\delta 4,8$ м. д., характерный для полифосфатов алюминия [17].

Таким образом, установлено, что ОАФ состоит из смеси триполифосфатов и пирофосфатов алюминия, а ионы меди в композите образуют соли с полифосфатными анионами. Строение биоцидного композита схематически может быть представлено следующим образом (рис. 2).

Анализ физико-механических свойств показывает, что модификация керамического фильтра биоцидным композитом практически не влияет на его проницаемость и производительность, но увеличивает его прочность (табл. 2). Такое изменение прочности фильтра можно объяснить химическим взаимодействием полифосфатной составляющей биоцидного композита с поверхностными слоями алюмосиликатной матрицы [6].

После промывки модифицированного фильтроэлемента в $0,5 \text{ м}^3$ проточной воды на его поверхности сохраняется в среднем около 50,0 масс. % биоцидного композита от нанесенного количества, которое обеспечивает защиту фильтра от биоповреждений. Высокими антибактериальными свойствами обладают образцы фильтроэлементов, обработанные биоцидным композитом и промытые водой (рис. 3).

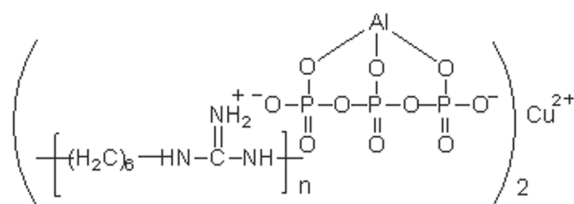


Рис. 2. Структура биоцидного композита на основе ПГМГ, гидрокарбоната меди и ОАФ

Т а б л и ц а 2. Физико-механические свойства керамических фильтров

Показатель	Керамический фильтр	
	Исходный	Модифицированный
Коэффициент проницаемости, $\text{м}^2 \cdot 10^{-12}$	4,90	4,70
Производительность, $\text{л}/\text{см}^2 \cdot \text{мин}$	1,62	1,56
Прочность на разрыв, МПа	0,60	0,65

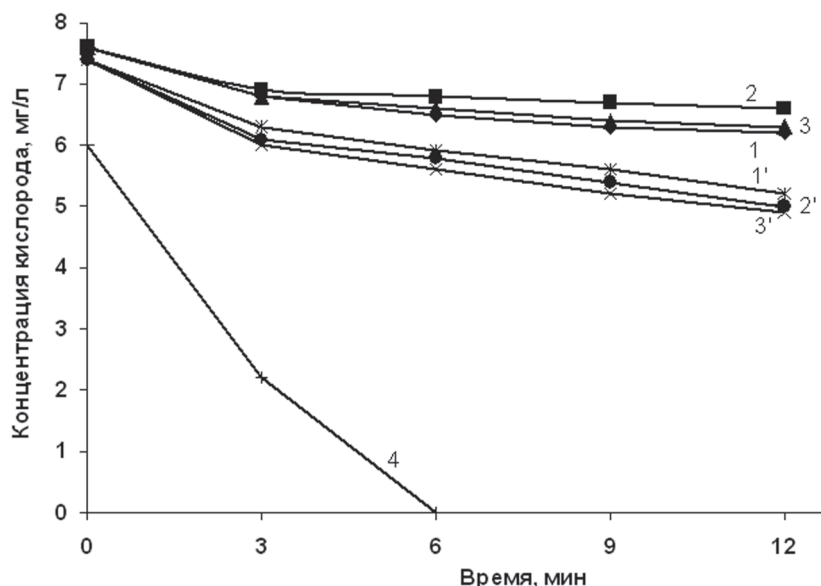


Рис. 3. Динамика потребления кислорода клетками штамма АА1 при выдерживании их с образцами керамики: 1–3 – образцы фильтров, обработанные биоцидным композитом; 1'–3' – образцы фильтров, обработанные биоцидным композитом и промытые в $0,5 \text{ м}^3$ воды; 4 – контрольный образец фильтра

Заключение. Разработан метод получения новых устойчивых органоминеральных биоцидных структур путем взаимодействия ПГМГ с ОАФ и гидрокарбонатом меди. Установлено, что продукты реакции состоят из триполифосфатов и пирофосфатов алюминия, образующих ионные связи с ПГМГ и ионами меди (II). Показано, что при нанесении на поверхности керамических фильтроэлементов при температуре $170 \text{ }^\circ\text{C}$ биоцидного композита на них закрепляется в среднем 50,0 масс. % продукта, обеспечивающего защиту фильтров от биообрастания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Х14Мн-005).

Литература

1. Yoshino Y., Suzuki T., Nair B. // J. Membr. Sci. 2005. N 267. P. 8–17.
2. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М., 1999. – 513 с.
3. Гембицкий П. А., Воицьева И. И. Полимерный биоцидный препарат полигексаметиленгуанидин. Запорожье, 1998. – 42 с.
4. Добыш В. А., Коктыш Н. В., Тарасевич В. А. // ЖОХ. 2012. Т. 82, № 11. С. 1772–1777.
5. Добыш В. А., Курман П. В., Шабуня П. С. // ЖОХ. 2012. Т. 82, № 10. С. 1690–1694.
6. Макутун В. Н., Ратько А. И., Азаров С. М. // Неорганические материалы. 2005. Т. 41, № 1. С. 88–92.
7. Азаров С. М., Макутун В. Н., Китикова Н. В. // ЖПХ. 2006. Т. 79, № 2. С. 188–191.
8. Копейкин В. А., Петрова А. П., Рашкован И. Л. Материалы на основе металлофосфатов. М., 1976. – 200 с.
9. Воицьева И. И., Гембицкий П. А. Полигуанидины – дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы. М., 2009. – 304 с.
10. Ратько А. И., Иванец А. И., Азарова Т. А. // Защита металлов. 2008. Т. 44, № 2. С. 217–222.
11. Ратько А. И., Иванец А. И., Азаров С. М. // Неорганические материалы. 2008. Т. 44, № 7. С. 883–887.
12. Продан Е. А., Продан Л. И., Ермоленко Н. Ф. Триполифосфаты и их применение. Минск, 1969. – 536 с.
13. Щегров Л. Н. Фосфаты двухвалентных металлов. Киев, 1987. – 216 с.

14. *Воробьев Н. И., Малашенко И. Е., Люцко В. А.* Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Двойные конденсированные фосфаты. Минск, 1993. – 258 с.
15. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., 1991. – 536 с.
16. *Kauffman J. W.* // J. Phys. Chem. 1985. Vol. 89. P. 3541–3547.
17. *Akitt J. W., Greenwood N. N., Lestor G. D.* // J. Chem. Soc. A. 1971. P. 2450–2457.

*V. A. DOBYSH, A. I. IVANETS, T. A. AZAROVA, D. BATSUREN, J. TUNSAG, J. OYUNTSETSEG,
J. GANBAATAR, V. A. TARASEVICH, V. E. AGABEKOV*

dobusch.w@mail.ru

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ORGANIC-MINERAL BIOACTIVE COMPOSITES FOR PROTECTION OF CERAMIC FILTRATING MATERIALS

Summary

The method of obtaining hybrid organic biocidal structures through the interaction of the guanidine base with alumophosphates and copper hydroxy carbonate has been described. It is established that the reaction products consist of tripolyphosphates and pyrophosphates of aluminum forming ionic bonds with polyhexamethylene guanidine ions and copper (II). It is shown that when applied to the surface of a ceramic filter element at a temperature of 170 °C, a biocidal composite is fixed on them, on average, amounting to 50.0 wt. % of a product that provides the protection of filters from biofouling.