

УДК 547.022+542.06

В. А. ТАРАСЕВИЧ

**ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНЫЕ БИОЦИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ
НА ОСНОВЕ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА***(Представлено академиком В. Е. Агабековым)**Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск**Поступило 30.12.2013*

Введение. Полиэлектролитные комплексы, образующиеся при взаимодействии макромолекул полимерных электролитов, содержащих противоположно заряженные ионогенные группы [1], нашли широкое применение в различных отраслях народного хозяйства в качестве высокоэффективных флокулянтов, стабилизаторов коллоидных дисперсий [2], физиологически активных соединений и мембран [3]. Известны биоцидные интерполимерные органические комплексы на основе полигексаметиленгуанидина (ПГМГ) и полиакриловой кислоты, используемые для придания антимикробных свойств волокнистым материалам на основе целлюлозы [4].

Принципы «организации» таких интерполимеров могут быть применены для химического конструирования биоцидных систем широкого спектра действия, содержащих в своем составе активные агенты минеральной и органической природы. Использование в качестве матрицы для закрепления биоцидной компоненты (ПГМГ) триполифосфорной кислоты дает возможность получать биоцидные системы, пригодные для длительной защиты материалов от биокоррозии. Такие биоциды должны обладать удовлетворительным сродством к матрицам как минерального, так и органического происхождения и могут быть использованы в качестве ингибирующих добавок для защиты различных материалов от биоповреждений.

Цель работы – синтез биоцидных продуктов на основе полифосфорных кислот и полигексаметиленгуанидина.

Экспериментальная часть.

Триполифосфорную кислоту (ТПФ) получали методом ионного обмена из триполифосфата натрия ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) на катионите марки КУ-2. Стеклообразную колонку диаметром 10 мм наполняли ионообменником на высоту 100 мм и активировали его, пропуская 100 мл 6,4 масс. %-ного раствора соляной кислоты со скоростью 0,5 мл/мин. Затем катионит промывали дистиллированной водой до $\text{pH} = 6$, и на колонку подавали 20 мл 0,1 молярного раствора триполифосфата натрия со скоростью 0,5 мл/мин. После пропускания всего количества триполифосфата натрия ионообменник промывали водой до нейтральной реакции. Степень превращения триполифосфата натрия в ТПФ определяли потенциометрическим титрованием полученного раствора.

На кривой титрования фиксируются две точки эквивалентности: при концентрациях титранта $1,6 \cdot 10^{-3}$ и $3,1 \cdot 10^{-3}$ моль (рис. 1), что согласуется с литературными данными [5].

Полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГ ГХ) получали по методике, описанной в [4]. К 47,75 г (0,5 моль) гуанидингидрохлорида при 160 °С и интенсивном перемешивании добавляли небольшими порциями 58 г (0,5 моль) расплава гексаметилендиамина. При этой температуре реакционную смесь перемешивали 5 ч. Затем поднимали температуру до 180 °С и выдерживали еще 4 ч. В результате получали 87,6 г ПГМГ ГХ светло-коричневого цвета. Растворимость ПГМГ ГХ при комнатной температуре в воде 56,0 масс. %, в спирте – 2,0 масс. %.

ИК-спектры продукта регистрировали на спектрофотометре TENSOR 27. Использовали образцы соединений в виде таблеток в КВг.

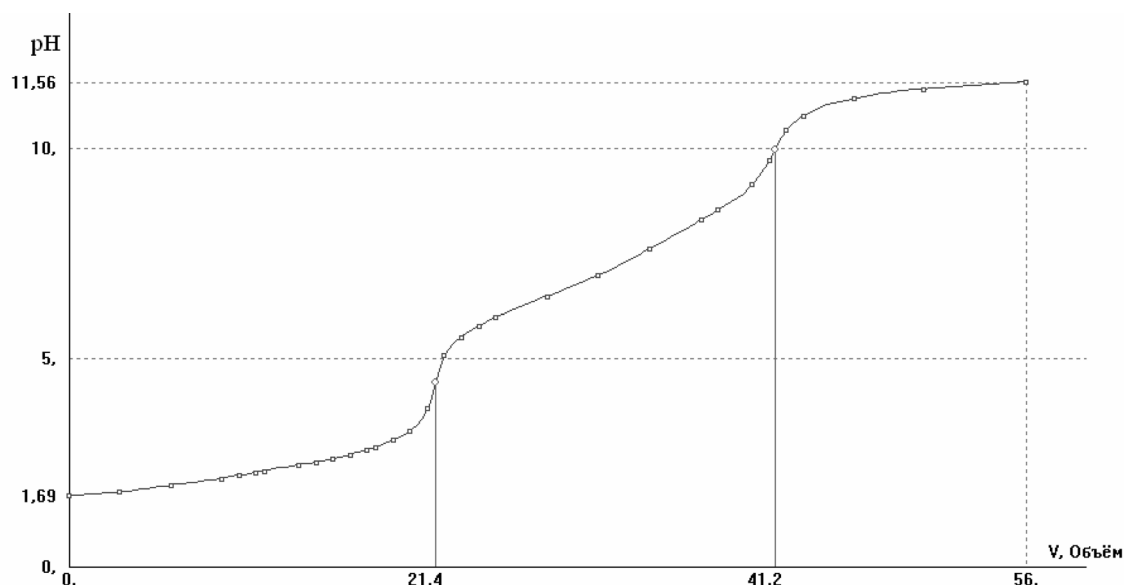


Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования раствора $H_5P_3O_{10}$ 0,075 Н раствором NaOH

Характеристическую вязкость растворов ПГМГ ГХ определяли на вискозиметре ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0,34 мм при температуре 25,0 °С. Измерения проводили в растворе хлорида натрия (0,5 моль/л). Исходный раствор полимера с концентрацией 1,0 г/дл последовательно разбавляли до концентраций 0,7; 0,6; 0,5; 0,4; 0,3 г/дл и по времени истечения растворов рассчитывали величины приведенной вязкости ($\eta_{уд}/c$), а экстраполяцией этих значений на нулевую концентрацию определяли характеристическую вязкость. Молекулярную массу рассчитывали по уравнению Марка–Куна–Хаувинка [6]:

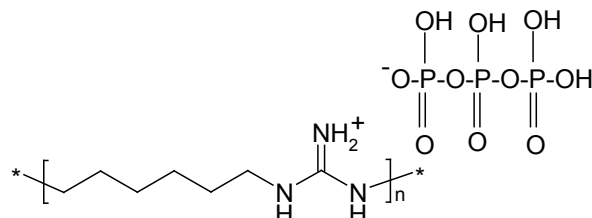
$$[\eta] = K M^\alpha,$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость, дл/г; M – средневязкостная молекулярная масса; K и α – константы уравнения, значение которых для системы ПГМГ ГХ–вода составляет: $K = 1,83 \cdot 10^{-3}$, $\alpha = 0,38$ при температуре 25 °С [7]. Молекулярная масса ПГМГ ГХ $M_v = 6000$.

Основание ПГМГ получали нейтрализацией 40,0 %-ного водного раствора ПГМГ ГХ 30,0 %-ным водным раствором гидроксида натрия из расчета 1,0 моль полимера на 1,0 моль щелочи. При этом происходит разделение реакционной смеси на два слоя: нижний, прозрачный – водный раствор хлористого натрия и верхний, вязкий продукт – основание ПГМГ. Основание ПГМГ промывали 3 порциями теплой воды и готовили 2,0 %-ные водные растворы.

Результаты и их обсуждение. Для синтеза моно- и дизамещенных триполифосфатов ПГМГ водный раствор триполифосфорной кислоты (0,077 моль/л) титровали 2,0 %-ным раствором основания ПГМГ.

Кривая титрования (рис. 2) свидетельствует о том, что при взаимодействии полигуанидина с триполифосфорной кислотой могут образовываться как моно-, так и дизамещенные триполифосфаты ПГМГ:



Синтез монозамещенного триполифосфата ПГМГ (ПГМГ · $H_4P_3O_{10}$). К 40,0 мл раствора триполифосфорной кислоты (0,077 моль/л) при перемешивании добавляли 68,4 мл 2,0 %-ного раствора основания ПГМГ, pH = 4,9. Продукт сушили при 70 °С. ИК-спектр ПГМГ · $H_4P_3O_{10}$:

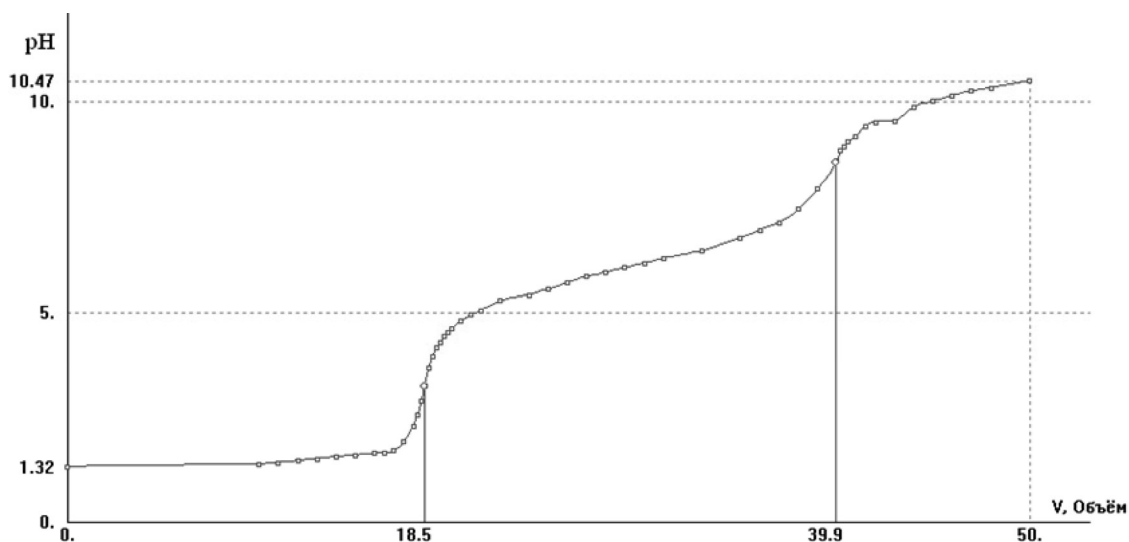


Рис. 2. Кривая потенциметрического титрования раствора $H_5P_3O_{10}$ раствором основания ПГМГ

$\nu(P-O-P)$ 940 см^{-1} , $\nu(P=O)$ 1070 см^{-1} , $\nu(C=N)$ 1650 см^{-1} , $\nu(CH)$ $2870, 2950\text{ см}^{-1}$, $\nu(NH)$ 3200 см^{-1} , $\nu(OH)$ 3420 см^{-1} .

Синтез дизамещенного триполифосфата ПГМГ ($ПГМГ \cdot H_3P_3O_{10}$). К 14,0 мл раствора триполифосфорной кислоты (0,077 моль/л) при перемешивании добавляли 67,4 мл 2,0 %-ного раствора основания ПГМГ, $pH = 10,9$. ИК-спектр $ПГМГ \cdot H_3P_3O_{10}$: $\nu(P-O-P)$ 950 см^{-1} , $\nu(P=O)$ 1080 см^{-1} , $\nu(C=N)$ 1650 см^{-1} , $\nu(CH)$ $2870, 2950\text{ см}^{-1}$, $\nu(NH)$ 3220 см^{-1} , $\nu(OH)$ 3400 см^{-1} .

Антибактериальную активность полученных продуктов определяли методом, основанном на измерении дыхательной активности бактерий *P. fluorescens* B22 [8].

Максимальная скорость потребления молекулярного кислорода (W , мг/л · мин) сохранившими жизнеспособность бактериями после совместного инкубирования с образцами биоцидов 0,33 мг/л · мин характерна для контрольной суспензии, содержащей не обработанные биоцидами бактерии, а наименьшая (0,07–0,08 мг/л · мин) наблюдается у бактерий, обработанных гибридными биоцидами, что свидетельствует об их высокой антибактериальной активности (таблица).

Потребление молекулярного кислорода бактериями *Pseudomonas fluorescens* B22 после обработки биоцидами в концентрации 0,05 %

Образец	Содержание O_2 (мг/л) в суспензии через время измерения (мин)						W , мг/л · мин
	0 (исх.)	3	8	13	18	23	
Без образца	9,96	7,51	5,63	3,85	2,51	1,42	0,33
$ПГМГ \cdot H_4P_3O_{10}$	9,94	8,75	8,28	7,97	7,58	7,24	0,07
$ПГМГ \cdot H_3P_3O_{10}$	8,98	8,80	8,36	7,87	7,48	7,23	0,08

Выводы. Разработан метод синтеза гибридных органо-минеральных систем взаимодействием полифосфорной кислоты и полигексаметиленгуанидина, обладающих высокой биоцидной активностью. Полученные биоциды пригодны для биозащиты композиционных материалов, содержащих в своем составе как органические, так и неорганические компоненты.

Автор выражает благодарность В. А. Добышу и Н. А. Белясовой за участие в экспериментальной работе и выполнение биологических испытаний.

Литература

1. Кабанов В. А. // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 1. С. 5–23.
2. Кабанов В. А., Зезин А. Б., Касаикин В. А. и др. // Успехи химии. 1991. Т. 60. С. 595.

3. Zhang F.-Y., Zhang Y.-F., Shen Z.-Q. // Chem. J. Chin. Univ. 1994. Vol. 15, N 7. P. 2081.
4. Воинцева И. И., Гембицкий П. А. Полигуанидины – дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы. М., 2009.
5. Продан Е. А., Продан Л. И., Ермоленко Н. Ф. Триполифосфаты и их применение. Минск, 1969. – 536 с.
6. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М., 1978. – 544 с.
7. Гембицкий П. А. // Химическая промышленность. 1984. № 2. С. 1982.
8. Шевеленко С. В., Кучко А. А., Белясова Н. А. // Тр. БГТУ. 2010. XVIII (IV). С. 290.

V. A. TARASEVICH

tar@ichnm.basnet.by

ORGANO-MINERAL BIOCIDAL COMPLEXES BASED ON POLYHEXAMETHYLENEGUANIDINE

Summary

The methods for synthesis of biocidal systems on the basis of the products formed by the reaction of polyphosphoric acids and polyhexamethyleneguanidine have been developed. The high antibacterial activity of these hybrid products is shown.