

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИГУАНИДИНОВ, ОСАЖДАЕМЫХ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

© М.А.Ярмоленко¹, А.А.Рогачев¹, В.Е.Агабеков², А.В.Рогачев¹,
В.А.Добыш², В.А.Тарасевич², Д.В.Тапальский³

¹Гомельский государственный университет им. Ф.Скорины, Белоруссия
E-mail: simmak79@mail.ru

²Институт химии новых материалов НАН Белоруссии, Минск

³Гомельский государственный медицинский университет, Белоруссия

Поступило в Редакцию 29 ноября 2011 г.

Определены морфологические особенности и структура тонкопленочных композиционных покрытий, включающих полигексаметиленгуанидины и полиуретан, полученных из летучих продуктов их электронно-лучевого диспергирования.

В настоящее время интенсивно разрабатывается новый класс полимерных алкиленгуанидиновых соединений, которые представляют собой водорастворимые, биоразлагаемые полимеры с широким спектром действия, высокой стабильностью и низкой токсичностью. Они могут быть использованы для медицинской и бытовой дезинфекции, в качестве биоцидной защиты технологических жидкостей, содержащих водные растворы, биоцидов в водоподготовке, для придания антисептических свойств резинотехническим изделиям, бумаге, текстилю, минеральным и угольным сорбентам, для защиты от биообрастания технологического оборудования.

В то же время высокая растворимость в воде солевых форм полиалкиленгуанидинов (ПГ) не позволяет материалам и изделиям, прошедшим обработку, длительное время сохранять биоцидные свойства при контакте с водосодержащей средой. Пролонгированный бактерицидный эффект может быть достигнут путем формирования на поверхности материалов и изделий композиционного тонкопленочного покрытия, матрицей которого является стойкий к воздействию водной среды полимер, способный за счет межмолекулярных взаимодействий с биоцидом удерживать биологически активные частицы [1]. Эффективным методом формирования таких пленочных композиционных материалов является осаждение из активной газовой фазы, генерируемой электронно-лучевым диспергированием или испарением в вакууме исходных компонентов покрытия. Данный прием

позволяет организовать на поверхности материалов регулируемые по толщине композитные биоактивные пленки [2].

Цель работы – формирование тонкопленочных покрытий, в том числе композиционных, на основе ПГ из активной газовой фазы, оценка антибактериальных свойств образованных покрытий.

Экспериментальная часть

Тонкопленочные покрытия формировали на подложках (пластины монокристаллического кремния, NaCl, пленки металлизированного лавсана) из летучих продуктов электронно-лучевого диспергирования порошка гидрохлорида полигексаметиленгуанидина (ПГМГГХ) или фосфата полигексаметиленгуанидина (ПГМГФ) (см. таблицу) и их механических смесей с полиуретаном (ПУ) (Десмопан 385) в различном массовом соотношении.

Процесс генерации активной газовой фазы осуществляли путем воздействия на мишень с диспергируемым порошком потока электронов с энергией 800–1600 эВ и плотностью 0.01–0.03 А·см⁻². Толщина образованных пленок не превышала 1 мкм и контролировалась с помощью кварцевого резонатора. Структуру осаждаемых покрытий изучали методом ИК спектроскопии на ИК Фурье-спектрофотометре Vertex-70 (Bruker) с применением стандартной приставки многократного нарушенного полного внутреннего

Физико-химические характеристики солей полигексаметиленгуанидина

Характеристика	ПГМГГХ	ПГМГФ
Средняя молекулярная масса	7000	7000
Температура размягчения, °С	80	80
pH водного раствора	10.2 (20%)	5.7
Растворимость, %:		
в воде	Не менее 56	14.2
в этиловом спирте	Не более 2	Нерастворим
Молекулярная структура	$\left[\text{NH} - \overset{\text{NH} \cdot \text{HCl}}{\parallel} \text{C} - \text{NH} - (\text{CH}_2)_6 \right]_n$	$\left[\text{NH} - \overset{\text{NH} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4}{\parallel} \text{C} - \text{NH} - (\text{CH}_2)_6 \right]_n$

отражения (МНПВО) и стандартной термоячейки, морфологию их поверхности – атомно-силовой микроскопией (АСМ) на микроскопе Solver-PRO (NT-MDT) в полуконтактном режиме.

Величину эффекта пролонгирования биоцидного действия ПГ в присутствии ПУ в пленочных композициях оценивали по степени вымывания активных действующих веществ (ПГМГГХ и ПГМГФ) при обработке их водой. Для этого исследовали кинетику их вымывания из композитных пленок на поверхности титановых пластин (50×50 мм) при обработке их бидистиллированной водой (50 мл) в шейкере при 37°С в течение 24 ч. Фотоколориметрическим методом [3] определяли концентрацию ПГМГГХ в отмывочном растворе с периодичностью 0.5 ч в течение 24 ч. Для построения калибровочного графика использовали эталонные растворы

ПГМГГХ концентрацией от 1.0 до 20.0 мг·л⁻¹.

Оценку бактерицидной активности сформированных покрытий выполняли с использованием тест-культуры *E.coli* ATCC 25922.

Анализ ИК спектров исходных соединений и сформированных на их основе покрытий (рис. 1, 2) показывает, что различие спектров поглощения покрытия и порошка ПГМГГХ наблюдается в области 3700–2200 см⁻¹ и характеризуется изменением валентных колебаний связи С–Н в области 2930 и 2860 см⁻¹ [4] (для покрытия ПГМГГХ); наличием поглощения в области 3300–2300 см⁻¹, характерного для протонированных атомов азота [4]; поглощением NH-групп, участвующих в образовании водородных связей (широкая полоса в области 3300–2700 см⁻¹ с максимумом поглощения 3050 см⁻¹) [5];

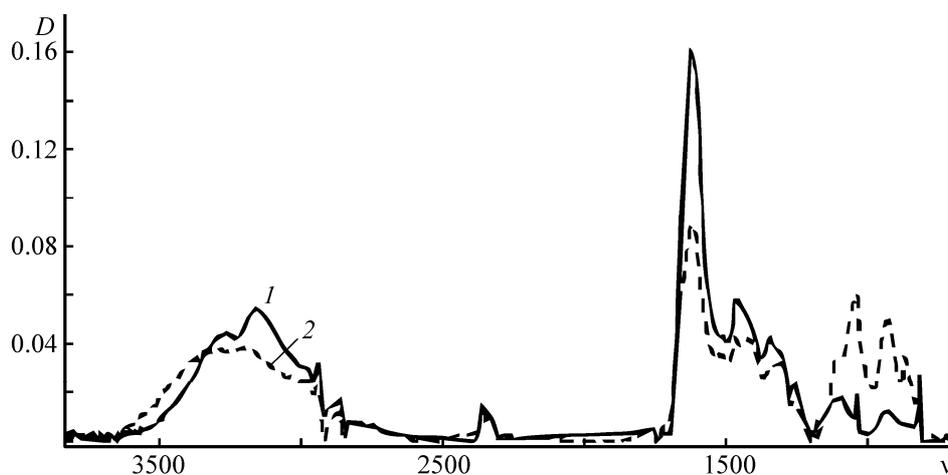


Рис. 1. ИК спектры порошков ПГМГГХ (1) и ПГМГФ (2). D – оптическая плотность (отн.ед.), ν – волновое число (см⁻¹); то же для рис. 2, 3.

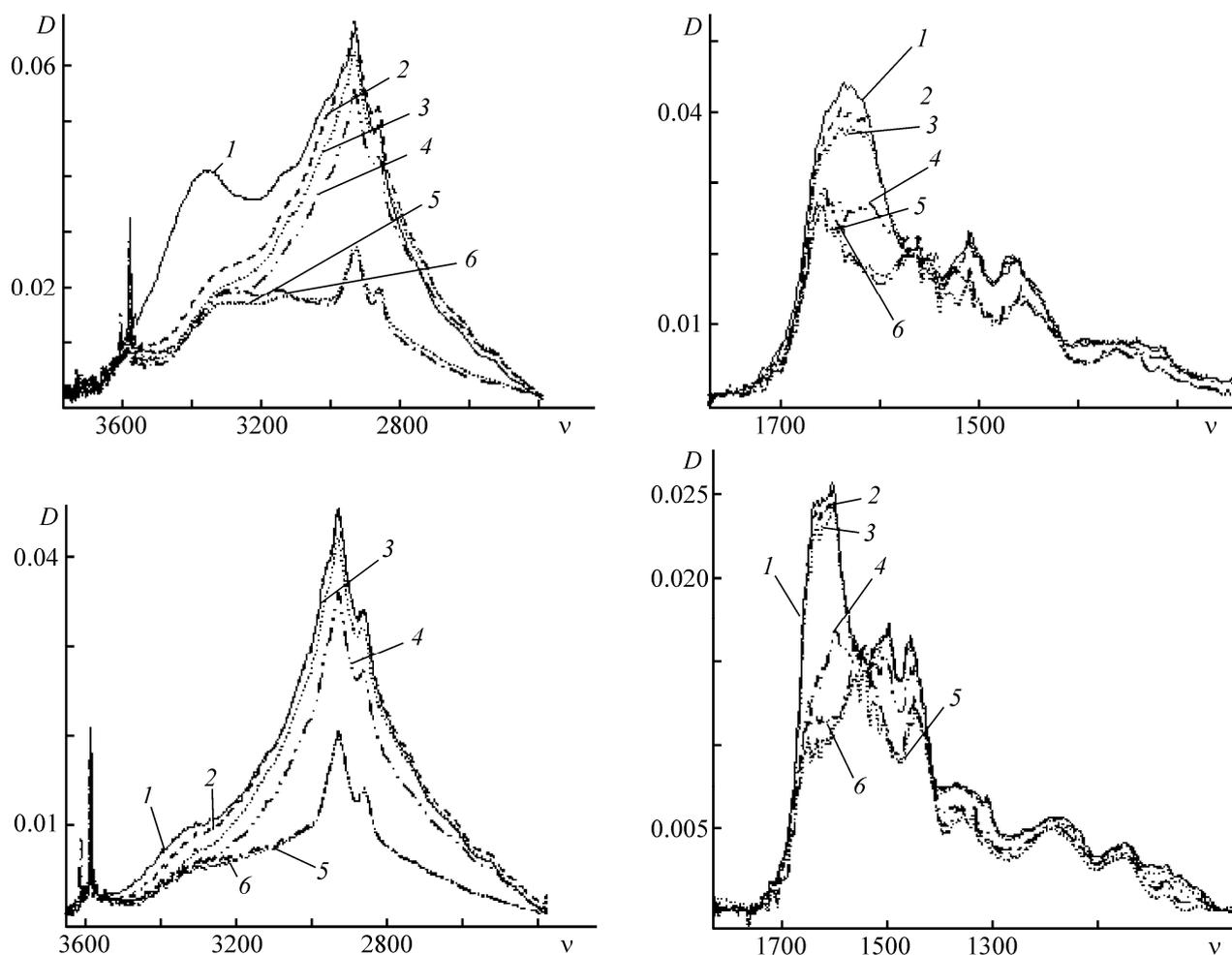


Рис. 2. ИК спектры покрытий ПГМГТХ (а) и ПГМГФ (б), термообработанных при различных температурах. T (°C): 1 – 20, 2 – 50, 3 – 100, 4 – 150, 5 – 200; 6 – охлаждение до 50°C.

присутствием влаги в покрытии (валентные колебания ОН-групп в области $3700\text{--}2200\text{ см}^{-1}$) [4, 6].

В работе [5] при исследовании водных растворов дифенилгуанидина было отмечено наличие широкой полосы в области $3300\text{--}2700\text{ см}^{-1}$. Эту полосу отнесли к поглощению НН-групп, образующих водородную связь НН...N. Проявление такого взаимодействия возможно и при формировании исследуемых покрытий.

Различия в ИК спектрах могут быть вызваны сорбцией влаги. Обладая высокой гигроскопичностью покрытия на основе ПГМГТХ при хранении на воздухе набухают. Температурная обработка таких поверхностей приводит к удалению воды, при этом откликом протекающих в пленке процессов дегидратации является регистрируемое изменение интенсивности полос поглощения в области $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ (валентные

колебания ОН-групп).

Удаление воды приводит к структурным перестройкам бицидной пленки, установленным АСМ исследованиями и, вероятно связанным с усилением внутримолекулярного взаимодействия олигомеров ПГ, которое наблюдается по смещению максимума полосы поглощения валентных колебаний НН при 3370 см^{-1} в низкочастотную область после проведенных термообработок. Нагрев приводит также к снижению значений оптической плотности полос поглощения при 1650 (деформационные колебания ОН-групп) и в области $1620\text{--}1560\text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания протонированных имин-ных групп гуанидинового фрагмента $>C=NH_2^+$).

После нагрева покрытия до 200°C и последующего охлаждения до 50°C исчезает основное отличие ИК спектра бицидного слоя от спектра исходного порошка – уширение полос поглощения в

частотной области 3700–2200 см⁻¹. В спектре покрытия появляется интенсивное поглощение в области 1590–1500 см⁻¹, которое связывают с деформационными колебаниями NH [7]. В сравнении с порошком полоса валентных колебаний C=N 1600 см⁻¹ в ИК спектре покрытия смещена в более высокочастотную область – 1620–1650 см⁻¹. Отжиг способствует дальнейшему

смещению данной полосы в высокочастотную область. Указанные изменения в частотном интервале 1700–1500 см⁻¹ свидетельствуют о протекании интенсивных процессов структурирования на поверхности подложки покрытий при их термообработке, связанных, вероятнее всего, с процессами дегидратации и усилением межмолекулярного взаимодействия

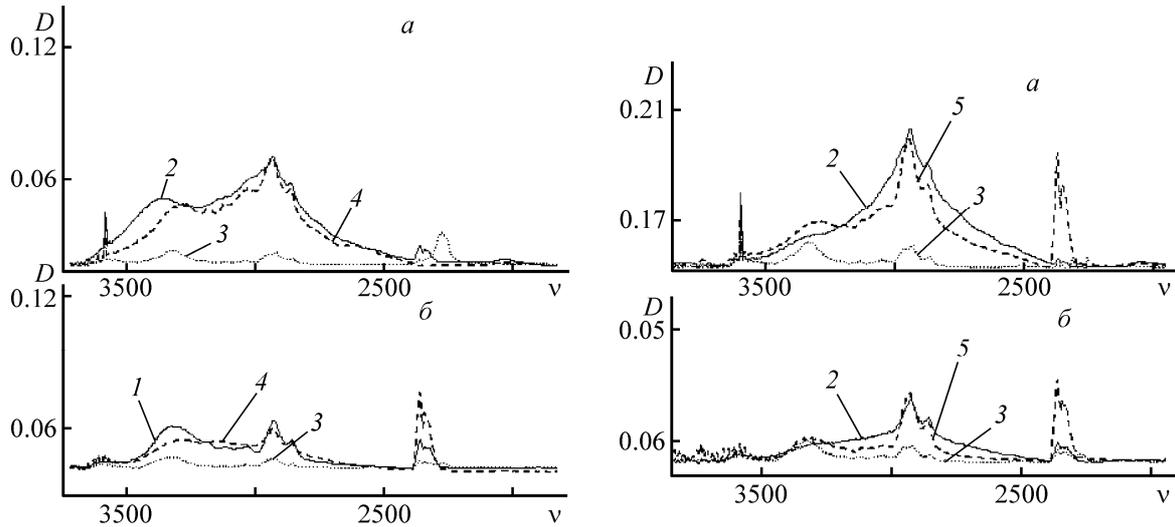
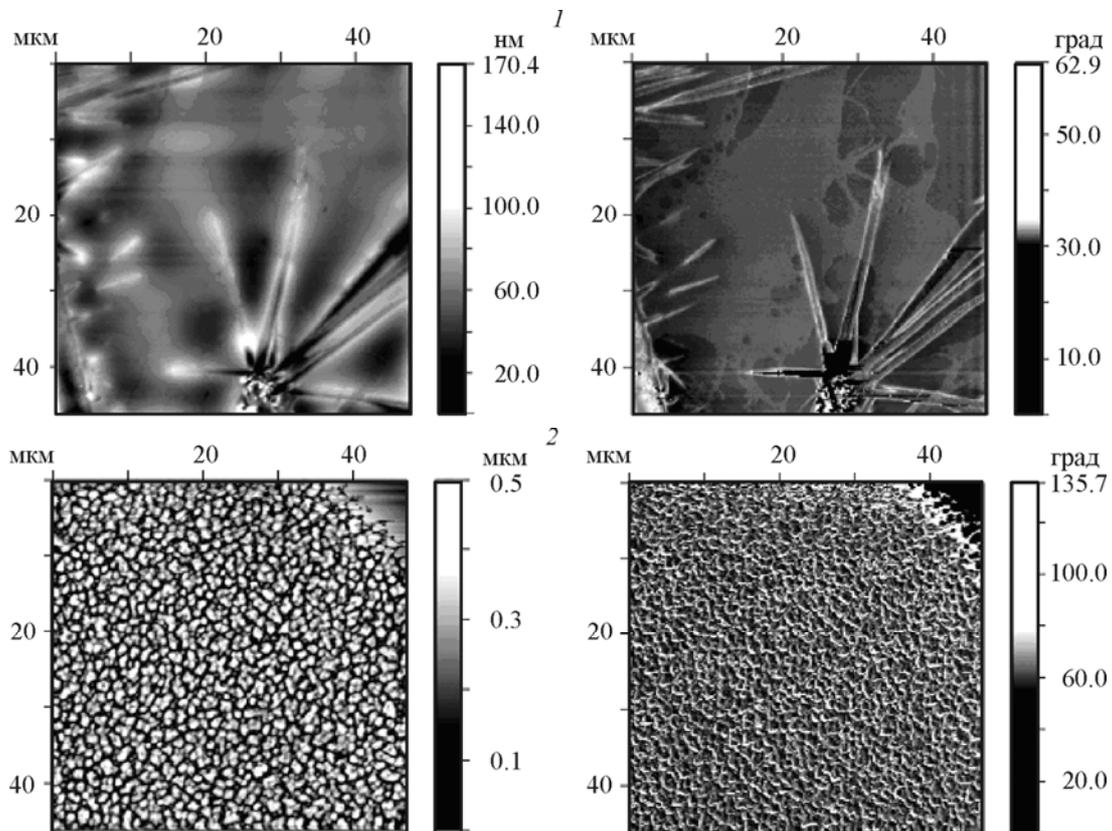


Рис. 3. ИК спектры покрытий ПГМГФ* (1), ПГМГФ (2), ПУ (3), композиционных слоев ПГМГФ–ПУ (1:1) (4), ПГМГФ–ПУ (1:1) (5) до нагрева (а) и после нагрева до 200°С (б). ПГМГФ* – гидратированный ПГМГФ.



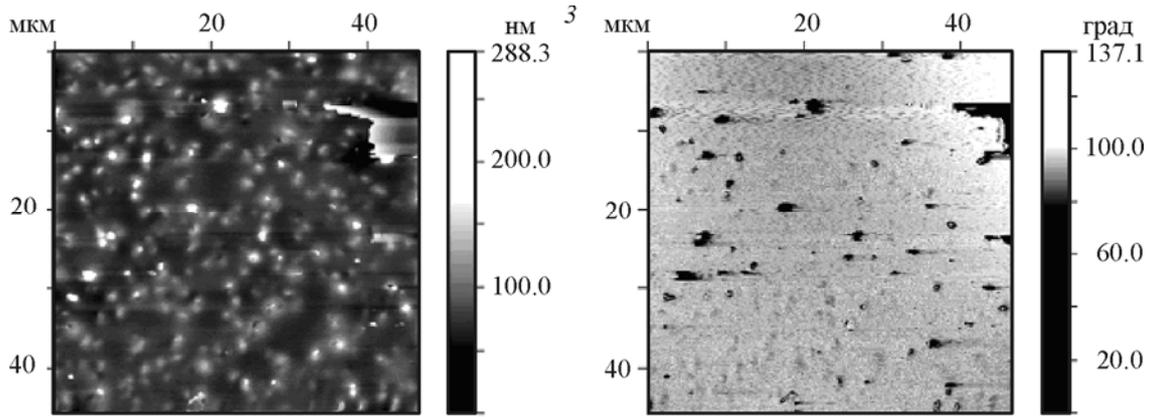


Рис. 4. АСМ изображения покрытий ПГМГГХ (1), ПУ (2), ПГМГГХ–ПУ (1:1) (3) после отжига при 50°С в течение 10 мин.

a – топография, *b* – фазовый контраст; то же для рис. 5.

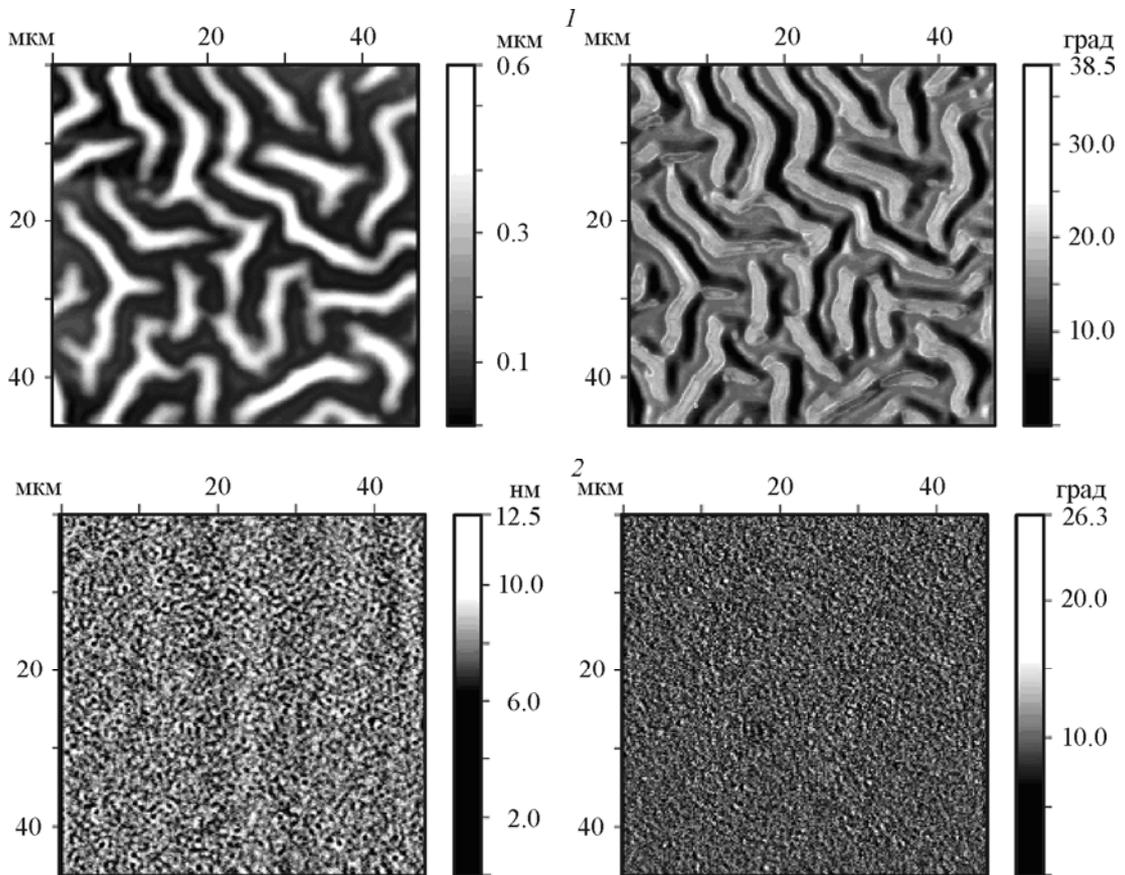


Рис. 5. АСМ изображения покрытий ПГМГФ (1), ПГМГФ–ПУ (1:1) (2).

биоцидного (ПГ) и полимерного (ПУ) компонентов через образование водородных связей NH...N и NH...O.

ИК спектр покрытия, сформированного из летучих продуктов электронно-лучевого диспергирования смеси порошков ПГМГФ и ПУ, представлен всеми полосами поглощения, характерными для

покрытий, осажденных из активной газовой фазы при использовании индивидуальных ПГМГФ и ПУ (рис. 3). Сформированное покрытие можно рассматривать как распределенную смесь исходных компонентов.

Особенностью сформированных композиционных слоев, в том числе и на основе ПГМГГХ, является

их достаточно высокая стабильность при хранении на воздухе.

Методом АСМ установлено, что покрытия ПГМГФ–ПУ представляют собой высокодисперсную систему с размером частиц ПУ до 2 мкм и в своей структуре не имеют звездоподобных образований, которые проявляются в слоях с ПГМГГХ (рис. 4). Покрытия из индивидуальных ПГМГФ характеризуются зигзагообразным распределением фрагментов полимера по поверхности (рис. 5). В композиционных покрытиях ПГМГФ–ПУ биоцидный компонент (ПГМГФ) диспергирован до частиц размером менее 1 мкм, при этом характерная для однокомпонентного слоя из ПГМГФ зиг-загообразная надмолекулярная структура не проявляется.

Выраженная бактерицидная активность выявлена для однокомпонентных и композиционных покрытий на основе ПГ с невысоким удельным содержанием ПУ [соотношение ПГМГГХ (П Г М Г Ф) : П У = 9:1].

Максимальная концентрация ПГМГГХ в отмывочном растворе достигалась на втором–пятом часе от начала измерений для всех типов покрытий и в дальнейшем незначительно уменьшалась к завершению опыта.

Отметим, что концентрация ПГМГГХ в растворе и соответственно бактерицидная активность композиционных покрытий обратно пропорциональна удельному содержанию в них полиуретана. Очевидно, что изменением содержания ПУ в покрытии можно регулировать скорость выхода в раствор биоцидного компонента. Незначительные изменения концентрации ПГМГГХ в воде в интервале 5–24 ч обусловлены переходом ПГМГГХ из водного раствора и формированием пленки на поверхности чашки Петри, в которой проводили измерения.

Композиционные покрытия обладают выраженной бактерицидной активностью по отношению к тест-культуре *E.coli* ATCC 25922, степень проявления которой зависит от содержания полиуретана, обуславливающего скорость выхода из композиционного слоя биоцидного компонента.

1. Установлено формирование биоактивных покрытий на поверхности материалов методом электронно-лучевого диспергирования полигуанидиновых биоцидов и их смесей с полиуретаном.

2. Установлено различие в морфологических структурах покрытий, обусловленное влажностью содержанием биоцидных компонентов.

3. Показано, что гидратное окружение покрытий на основе производных гуанидина определяется содержанием анионной составляющей полигуанидинов.

4. Композиционные слои на основе полигексаметиленгуанидинов и полиуретана представляют собой высокодисперсные смеси компонентов, проявляющие по отношению к тест-культуре *E.coli* ATCC 25922 выраженную антибактериальную активность, величина которой зависит от содержания полиуретана.

Список литературы

- [1] Schieholz J., Jansen B., Steinhauser H. et al. // New Polym. Mater. 1991. V. 3(1). P. 61–72.
- [2] Gritsenko K.P., Krasovsky A.M. // Chem Rev. 2003. V. 103. N 9. P. 3607–3649.
- [3] Воинцева И.И., Гембицкий П.А. Полигуанидины – дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы. М.: ЛКМ-пресс, 2009. 304 с.
- [4] Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Мир, 1963. 592 с.
- [5] Бурейко С.Ф., Коль А., Пшеславска М. // ЖСХ. 2002. Т. 43. № 3. С. 446–456.
- [6] Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии: Учеб. пособие для вузов. М.: Высш. шк., 1971. 264 с.
- [7] Бессонова А.П., Стась И.Е. // Ползуновский вестн. 2008. № 3. С. 305–309.

Выводы