

В.А. Волошинець, О.Ю. Павловська, В.Г. Червцова*

Національний університет "Львівська політехніка",

кафедра фізичної і колоїдної хімії,

*кафедра технології біологічно активних сполук, фармації та біотехнології

МОДИФІКАЦІЯ ЕМУЛЬСІЙНИХ ПОЛІМЕРІВ 2-ФЕНІЛАМІНО-3-ХЛОРНАФТОХІНОНОМ-1,4

© Волошинець В.А., Павловська О.Ю., Червцова В.Г., 2005

Досліджено екстракцію пропанолом-2 та етанолом 2-феніламіно-3-хлорнафтохінону-1,4 з композиційних плівок акрилових дисперсій. Показано, що швидкість екстракції залежить від складу кополімеру та рН дисперсної фази. Дослідження біологічної активності акрилових плівок, що містили нафтохінон, показали, що латексні плівки припиняють або призупиняють ріст бактерій, тобто мають бактерицидний або бактериостатичний ефект.

It is explored extraction of propanol-2 and ethanol 2-phenilamino-3-chloronaphtochinon-1,4 from compositions tapes of acrylyc dispersions. It is shown that speed of extraction depends on composition of pH dispersion phase. Research of biological activity of acrylyc tapes, which contained naphtochinon showed that latexis tapes halted or halt growth of bacteria, that have bactericidal or bacteriostatic effect.

Постановка проблеми. Нафтохінони проявляють біологічну активність та мають забарвлення [1, 2]. У зв'язку з цим становило інтерес використати їх для модифікації акрилових дисперсій. Амінопохідні нафтохінонів являють собою тверді, водонерозчинні кристалічні речовини з високими температурами плавлення [3]. Застосування їх для модифікації акрилових дисперсій пов'язане з ускладненнями при розподілі водонерозчинного модифікатора в різних фазах.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Низькомолекулярні добавки для модифікації полімерних матеріалів використовують для надання їм ряду спеціальних властивостей – біоцидної дії, забарвлення, пластифікації, збільшення термо- та світлостійкості [4]. Синтез таких колоїдних систем відрізняється значною складністю, що пов'язано з процесами масопереносу, перерозподілом мономерів між фазами, дифузією, взаємопроникненням фаз, характером взаємодії емульгатора з мономером та ініціатором [5].

Мета роботи. Модифікація синтезованих акрилових полімерних дисперсій 2-феніламіно-3-хлорнафтохіноном-1,4, дослідження екстракції низькомолекулярної речовини з плівок та дослідження їх біоцидних властивостей.

Висновки. Для досліджень використовували полі(мет)акрилатні дисперсії з такими характеристиками (табл. 1).

Таблиця 1

Характеристики полі(мет)акрилатних дисперсій

Характеристика	Дисперсія № 1	Дисперсія ПМА
	Значення	Значення
Сухий залишок, мас. %	35	39,5
рН	8,7–9	2,4–8,9
Стійкість до дії температур	морозостійкий	неморозостійкий
Размір частинок, нм	138	122

Екстракцію здійснювали етанолом та пропанолом-2, які розчиняють 2-феніламіно-3-хлоронафтохінон-1,4 та за літературними даними не розчиняють полімери на основі естерів (мет)акрилових кислот [6]. В акрилові дисперсії вносили при перемішуванні на магнітній мішалці 1 % 2-феніламіно-3-хлорнафтохінону-1,4 в розрахунку на сухий залишок. Диспергування відбувалося за кімнатної температури упродовж 40–60 хв. При цьому досягався рівномірний розподіл модифікуючої добавки в об'ємі дисперсії. З отриманих забарвлених композицій отримували плівки на скляних підложках, які формували за кімнатної температури.

Експерименти із дослідження екстракції проводили в колбах, куди вносили плівку певної маси і додавали розчинник. При перемішуванні на магнітній мішалці відбувалася екстракція модифікуючої добавки за кімнатної температури. По ходу процесу відбирали проби, які після фільтрації використовували для спектрофотометричного аналізу. Співвідношення плівка–розчинник залишалося постійним при заміні розчинника, що дало змогу порівнювати ефективність їх дії на екстракцію.

Для оцінки ступеня екстракції використовували аналітичну смугу поглинання 490 нм. Спектри знімали на спектрофотометрі СФ-46. Для порівняння ефективності екстракції у всіх проведених дослідях результати подавали у вигляді відношення оптичних густин $D/D_{\text{нас}}$.

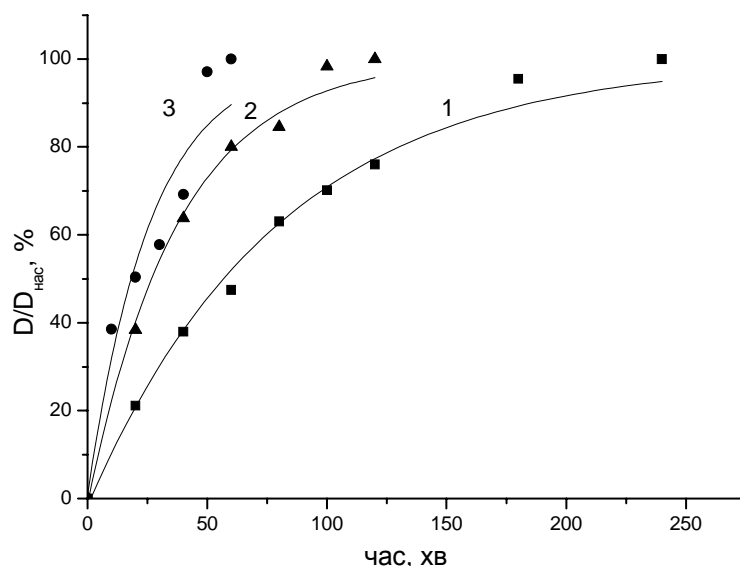


Рис. 1. Екстракція 2-феніламіно-3-хлорнафтохінону-1,4 з плівок акрилових дисперсій:
1 – етанолом з плівки ПМА (рН=8,9); 2 – етанолом з плівки дисперсії №1; 3 – пропанолом-2 з дисперсії №1

Процес екстракції 2-феніламіно-3-хлорнафтохінону-1,4 з плівок ПМА здійснюється зі значно меншою швидкістю, ніж з кополімеру БА-МА-МАК (рис. 1). Таке співвідношення швидкості екстракції може свідчити про більшу впорядкованість структури плівок ПМА. У той час не останню роль у перебігу екстракції відіграє взаємодія плівок з розчинником. На це вказує менша швидкість екстракції 2-феніламіно-3-хлорнафтохінону-1,4 пропанолом-2 порівняно з етанолом. Екстракція біоциду з плівок отриманих з акрилової дисперсії ПМА (рН водної фази 2,4) перебігала зі значно меншою швидкістю, ніж з плівок ПМА (рН=8,9) (рис. 2).

Отримані результати по екстракції 2-феніламіно-3-хлорнафтохінону-1,4 з емульсійних акрилових плівок показали, що найвпорядкованішою є структура кислої плівки ПМА. У цих плівках молекули нафтохінону утримуються найефективніше, швидкість екстракції є мінімальною.

Для дослідження бактерицидних властивостей латексних плівок з 2-N-феніламіно-3-хлор-1,4-нафтохіноном використовували культури бактерій *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Proteus vulgaris* з музею мікроорганізмів кафедри ТБСФБ. Методика дослідження бактерицидних властивостей полімерних поверхонь була запропонована американськими авторами [7, 8]. Ми провели ряд

попередніх експериментів, у результаті яких з'ясували, що у випадку з ПМА плівками її застосовувати не можна внаслідок досить великої їх гігроскопічності. Тому дослідження проводили за розробленим модифікованим варіантом американської методики.

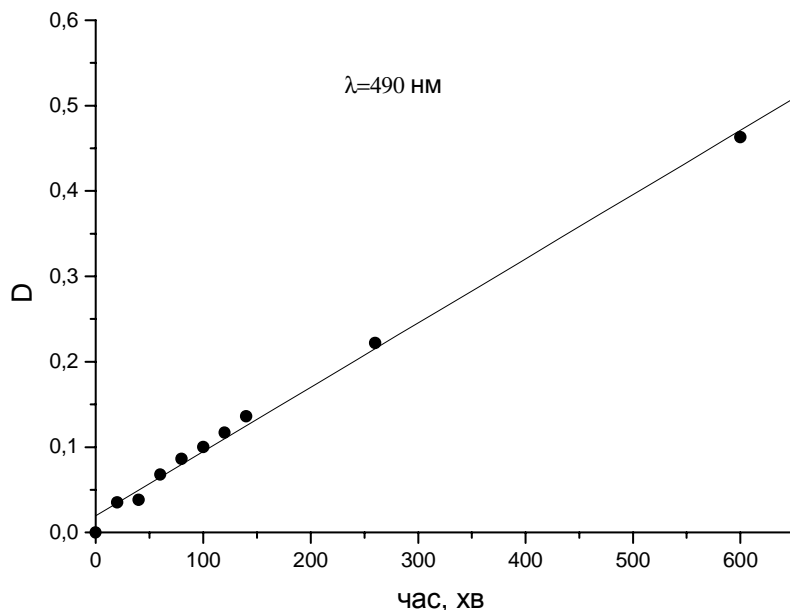


Рис. 2. Екстракція нафтохінону етанолом з плівки латексу, отриманої з дисперсії ПМА (рН=2,4)

Через 24 год проводили підрахунок колоній на поверхні ПМА. Результати дослідження обробляли за допомогою цифрового фотоапарату (табл. 2).

Таблиця 2

Біологічна активність плівок ПМА з 2-феніламіно-3-хлоронафтохіноном-1,4

№ плівки	Кількість колоній в см ²	
	живильне середовище	плівка
№ 1	60	16
№ 2	57	19

З отриманих даних видно, що над плівкою № 1 виросло в 3,8 разів менше колоній, ніж над живильним середовищем, а над плівкою № 2 – втричі.

Колонії бактерій *St. aureus* над досліджуваною плівкою розташувались переважно по периферії. Проведені експерименти вказують на те, що при максимально наближеному контакті нафтохіноновмісні латексні плівки припиняють або призупиняють ріст бактерій, тобто мають бактерицидний або бактеріостатичний ефект.

Однак не слід у цьому випадку включати дію рН, оскільки ні рН 2,4, ні рН 8,9 не є сприятливим для розвитку *St. Aureus*.

Можна припустити, що порівняно невисокий антибактеріальний ефект пояснюється такими факторами: поганою дифузією діючої речовини в агар; великими розмірами молекули, що погіршує проникнення нафтохінону як в живильне середовище, так, можливо, і в бактеріальну клітину

Порівнюючи біоцидну активність нафтохінону в акрилових плівках та здатність до екстракції, спостерігається відсутність кореляції між цими результатами. Очевидно, що механізм біологічної активності низькомолекулярного продукту в досліджених емульсійних полімерах не пов'язаний з

дифузійними факторами, а може бути зумовлений залученням нафтохінону в процеси життєдіяльності мікроорганізмів на поверхні плівок.

Висловлюємо подяку доц. З.В. Губрій за наданий 2-феніламіно-3-хлорнафтохінонон-1,4.

1. Ель Ідріссі А., Червецова В.Г., Новиков В.П. та ін. Дослідження антимікробної активності 2-β-аланін-3-хлоро-1,4-нафтохінону // Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2002. – № 461. – С. 215–217. 2. Пат. 33777 України. / В.А. Волошинець, Р.А. Стрільчик, Ю.Я. Ван-Чин-Сян, З. Губрій, Б.Л. Литвин, Й.М. Федечко. – 2001. Бюл. № 1. 3. Губрій З.В., Клеп В.З., Литвин Б.Л., Новиков В.П. Новые хлоропроизводные 1,4-нафтохинона // Журн. орг. химии. – 1996. – Т. 32. – Вып. 6. – С. 948. 4. Milan V. Patel, Jatin N. Patel, Arabinda Ray, Rajni M. Patel * Synthesis, characterization, thermal properties, and antimicrobial activity of 4-chloro-3-methyl phenyl methacrylate/8-quinolinyl methacrylate copolymers // *J. Polymer Sci. Part A*. – Vol. 43. № 1. – P. 157–167. 5. Гольдфейн М.Д., Кожевников Н.В., Трубников А.В. Кинетика и механизм процессов образования полимерных эмульсий на основе (мет)акрилатов // *Высокомолекулярные соединения*. – 1991. – Сер. А. – Т. 33, № 10. – С. 2035–2047. 6. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. – Л.: Химия, 1964. – 784 с. 7. Tiller J.C., Chun-Jen Liao, Kim Lewis, Klibanov A.M. Designing surfaces that kill bacteria on contact. *PNAS* May 22, 2001. – Vol. 98, № 11. – P. 5981–5985. 8. Jian Lin, Shuyi Qiu, Kim Lewis and Klibanov A.M. Bactericidal Properties of Flat Surfaces and Nanoparticles Derivatized with Alkylated Polyethylenimines. *Biotechnol. Prog.* – 2002. – Vol. 18. № 5. – P. 1082–1086.

УДК 541.64:541.182

В.А. Волошинець, О.Ю. Павловська

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра фізичної і колоїдної хімії

СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСІЙ ТА ПЛІВОК ПОЛІМЕТИЛАКРИЛАТУ

© Волошинець В.А., Павловський О.Ю., 2005

З використанням сумішей емульгаторів іоногенного та неіоногенного типу, емульгатора змішаного типу синтезовано ряд дисперсій поліметилакрилату. Встановлено виходи дисперсій, їх колоїдно-хімічні властивості та показано пластифікуючу дію на властивості плівок емульгатора змішаного типу.

With the use of mixtures of ionogenic and nonionic emulgators, emulgator of the mixed type the row of dispersions of polymethylacrylat is synthesized. Set outputs of dispersions, their colloid-chemical properties and plasticizer action is shown on property of tapes of emulgators of the mixed type.

Постановка проблеми. Модифікація властивостей полі(мет)акрилатних дисперсій може бути пов’язана з модифікацією полімеру, що знаходиться в глобулах, або модифікацією поверхневих шарів на міжфазній поверхні. Модифікації поверхневих шарів дозволяє впливати на розмір частинок, адсорбційну насиченість, стійкість дисперсій під час синтезу та зберігання. Серед великого асортименту акрилових дисперсій певне місце займають дисперсії поліметилакрилату (ПМА), синтез яких ускладнений значною полярністю і водорозчинністю метилакрилату (МА). У зв’язку з цим емульсійна полімеризація МА відбувається з великими відхиленнями від класичної теорії емульсійної полімеризації Сміта–Еварта, які пов’язані зі значним внеском механізму гомогенної нуклеації у полімеризацію. Використання емульгаторів аніонного типу для стабілізації таких дисперсій є малоефективним, і, тому, як правило, використовують суміші аніоноактивних та неіоногенних емульгаторів або емульгатори змішаного типу. Раніше проведені дослідження поверх-