

Исходя из изложенного выше, можно сделать вывод о том, что при -16° в растворе ПВС развиваются криолитические процессы, приводящие к образованию макрорадикалов полимера. Ввиду того что коэффициент диффузии присутствующих в растворе низкомолекулярных нитроксильных радикалов в полимерной матрице значительно больше, чем подвижность образующихся макрорадикалов, нитроксильные радикалы вступают во взаимодействие с радикалом ПВС. При этом концентрация нитроксильных радикалов (парамагнитных центров) снижается. Эти данные свидетельствуют о радикальном характере криолитических процессов, происходящих в водных растворах.

Полученные результаты и проведенные нами исследования показали, что, установив механизм криолиза ПВС, можно регулировать степень структурирования полимера.

Московский технологический институт
мясной и молочной промышленности

Поступила в редакцию
8 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Барамбайм, Механохимия высокомолекулярных соединений, «Мир», 1971.
2. К. Симионеску, С. Опреа, Механохимия высокомолекулярных соединений, «Мир», 1970.
3. В. Е. Гуль, Л. И. Булатникова, О. Н. Беляцкая, Е. В. Ермакова, Л. В. Быкова, Высокомолек. соед., А18, 118, 1976.
4. П. Ю. Бутягин, Успехи химии, 16, 1935, 1971.
5. А. А. Берлин, Е. А. Пенская, Докл. АН СССР, 110, 4, 1956.
6. W. Kuhn, H. Majer, Angew. Chemie, 68, 345, 1956; Z. phys. Chem., 3, 330, 1955.
7. А. А. Берлин, Е. А. Пенская, Тезисы докладов конференции МТИММП, Пищепромиздат, 1955.
8. Н. К. Барамбайм, Научные труды МТИЛП, 1964, вып. 25, стр. 127.
9. Дж. Верти, Дж. Болтон, Теория и практические приложения метода ЭПР, «Мир», 1975.
10. А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, Докл. АН СССР, 193, 132, 1970.
11. А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, Высокомолек. соед., А13, 1647, 1971.
12. А. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение ЭПР в химии, Изд-во СО АН СССР, 1962.

УДК 541.64 : 547.39

АНТИМИКРОБНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛИ И МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ АМИНОАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ α , β -НЕНАСЫЩЕННЫХ КИСЛОТ

Коэлов Л. В., Елисеева В. И., Травникова Л. А.,
Кабанов В. Я., Спицын Викт. И.

Весьма актуальной является проблема получения полимерных покрытий и модифицированных полимерных материалов с антимикробными и противогрибковыми свойствами [1—5].

Обширную группу сильных дезинфектантов составляют четвертичные аммониевые соли [6]. Их преимуществом по сравнению со многими известными антимикробными препаратами, в том числе и полимерами, содержащими в боковых цепях макромолекул бактерицидные металлоорганические группы [7], является отсутствие токсичности и запаха. Однако при введении их в виде механической добавки в лакокрасочные покрытия не

достигалось высокой и длительной антимикробной активности [8]. Очевидно, причиной недостаточной эффективности такого рода покрытий является вымывание солей вследствие их хорошей растворимости в воде.

В связи с этим казалось интересным и наиболее перспективным вводить четвертичные аммониевые соли непосредственно в состав макромолекул полимера. В этом случае четвертичные аммониевые соли химически связанные с полимером, не должны вымываться, благодаря чему можно ожидать повышения долговечности бактерицидного действия материала. Для этой цели нами были использованы соли аминоалкиловых эфиров α , β -ненасыщенных кислот. В работах [9, 10] показано, что металлоорганические группы, введенные в состав макромолекул, обладают фунгицидным действием.

Четвертичные аммониевые соли были синтезированы реакцией Меншуткина диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА), пиперидилэтилметакрилата (ПЭМА) и бис-(диметиламино)изопропилметакрилата (ДМАПМА) с бромистым этилом (EtBr), бромистым бутилом (BuBr) и хлористым бензилом (BzCl). Предварительными опытами было установлено, что синтезированные соли и гомополимеры на их основе обладают антимикробным действием, причем их активность зависит от природы органических радикалов у атома азота четвертичной аммониевой соли и аниона. Как и следовало ожидать исходя из литературных данных, наибольшую антимикробную активность показали соли и полимеры, синтезированные четвертизацией вышеперечисленных аминоалкиловых эфиров метакриловой кислоты хлористым бензилом (BzCl), диметилсульфатом (ДМС), а наименьшую — алкилбромидами.

Сополимеры с четвертичными аммониевыми солями в боковых цепях макромолекул получали: а) сополимеризацией бутилметакрилата (БМА) с синтезированными солями в среде органического растворителя; б) последующей четвертизацией третичных аминных групп сополимеров БМА с вышеперечисленными аминоалкиловыми эфирами метакриловой кислоты; в) путем радиационной прививки к полистилену ДМАПМА с последующей четвертизацией третичных аминных групп полимера BzCl и ДМС.

Для определения антимикробной активности полимеров применяли капельный метод заражения пленок размером $5 \times 5 \text{ см}$ с последующим отмытием и высевом оставшихся жизнеспособных микроорганизмов. В качестве тест-культур использовали золотистый стафилококк-906 (St) и кишечную палочку 1257 (Coli). Плотность заражения $1 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$ микробных тел на 1 см^2 поверхности пленки.

Антимикробные свойства и характеристика степени гидрофильности полученных полимеров приведены в таблице, из которой видно, что антимикробная активность сополимеров зависит от химической природы органических радикалов у атома азота четвертичной аммониевой соли и ее аниона, так же как и в случае низкомолекулярных солей [6].

Так, сополимеры, содержащие соли ДМАЭМА· EtBr и ДМАЭМА· BuBr , у которых у атома азота только алифатические радикалы, показывают низкую антимикробную активность, причем она снижается с увеличением длины радикала. Из сопоставления антимикробной активности сополимеров, содержащих соли ДМАЭМА· EtBr и ДМАЭМА· BzCl , видно, что замена алифатического радикала на бензильный и атома брома на хлор существенно повышает бактерицидность. В свою очередь, замена аниона брома в соли ДМАЭМА· EtBr на сульфатный (ДМАЭМА·ДМС) приводит к получению сополимера с наибольшей антимикробной активностью — 100%-ная гибель тест-культур St и Coli.

На примере сополимера БМА — ДМАЭМА· BzCl с разным количеством звеньев ДМАЭМА· BzCl видно, что с увеличением содержания солевых групп антимикробная активность повышается, но не пропорционально, а значительно медленнее.

От антимикробных покрытий можно ожидать бактерицидного действия только при их надежном контакте с микробами, что, вероятно, должно зависеть от гидрофильности полимера.

Антимикробные свойства сополимеров БМА с некоторыми третичными и четвертичными аммониевыми солями аминоалкиловых эфиров метакриловой кислоты

Формула мономерной четвертичной аммониевой соли $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$, где R	Обозначение мономерной четвертичной аммониевой соли	Содержание четвертичной аммониевой соли в сополимере, %	Гибель тест-культур, %		Равновесное водопоглощение сополимера, вес. %
			St	Coll	
$[-(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5]^+\text{Br}^-$	ДМАЭМА·EtBr	4,0	30	10	17
$[-(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_9]^+\text{Br}^-$	ДМАЭМА·BuBr	5,35	10	15	7
То же		5,25	25	—	11
$[-(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]^+\text{Cl}^-$	ДМАЭМА·BzCl	14,8	55	20	20
То же		24,1	70	50	250
$[-(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+(\text{SO}_4\text{CH}_3)^-$	ДМАЭМА·ДМС	5,9	100	100	38
$[-(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2]^+[\text{OOC}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2]^-$	ДМАЭМА·МАК	5,0	90	90	2–3
$[-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_9]^+$	ДМАПМА·BuBr	5,7	60	60	50
$[-(\text{CH}_2)_2\text{NC}_6\text{H}_{10}\text{C}_4\text{H}_9]^+\text{Br}^-$	ПЭМА·BuBr	4,2	0	15	5
$[-(\text{CH}_2)_2\text{NC}^*\text{H}_{10}\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]^+\text{Cl}^-$	ПЭМА·BzCl	4,0	90	80	31

Как видно из таблицы, действительно, антимикробная активность сополимеров повышается с увеличением их гидрофильности, оцениваемой по водопоглощению пленки. Однако на примере сополимера БМА — ДМАЭМА — МАК видно, что для достижения максимальной антимикробной активности нет необходимости в высокой гидрофильности полимера, так как в данном случае она достигается при 2–3% водопоглощения.

Специальными опытами было установлено, что антимикробная активность сополимеров с четвертичными аммониевыми солями в боковых цепях макромолекул остается без изменения после выдерживания образцов пленок в течение 2 месяцев в проточной воде. При этом не наблюдается потери веса и изменения химического состава полимерных пленок. С другой стороны, при добавлении гомополимера соответствующей соли к ПБМА за то же время выдерживания образцов в воде происходило вымывание 80% гомополимера четвертичной аммониевой соли, и бактерицидная активность уменьшалась от 100 до 30–40%. Эти опыты убедительно показывают, что введением антимикробных групп непосредственно в состав макромолекул полимера можно существенно увеличить время их бактерицидного действия.

Выявленные зависимости влияния природы аниона, органического радикала у атома азота четвертичной аммониевой соли и ее количества на сополимерах с БМА наблюдались и в случае прививки сополимеризующихся четвертичных аммониевых солей к пленке ПЭ. Так, при прививке ПДМАПМА·BzCl антимикробная активность проявляется лишь, начиная с 15% прививки, и составляет 20% гибели микробных тел. Увеличение количества прививки до 40% повышает бактерицидную активность в 3 раза. Наибольшая антимикробная активность, как и в случае сополимеризации, наблюдается при прививке к пленке политиэлена ДМАПМА, кватернизированного ДМС. В этом случае уже при прививке 25% ПДМАПМА·ДМС достигалась гибель 70–80% микробных тел. Дальнейшее повышение степени прививки не приводило к повышению антимикробной

активности. Возможно, это объясняется тем, что гибель микробов происходит в основном в поверхностных слоях пленки, и дальнейшее повышение процента прививки не увеличивает концентрацию активных групп на единицу поверхности.

Из полученных результатов видно, что при введении четвертичных аммониевых солей непосредственно в состав высокомолекулярных соединений путем сополимеризации или прививки, можно получать полимерные материалы с высокой антимикробной активностью, которая сохраняется значительно более длительное время, чем в случае введения бактерицидных препаратов в виде механической примеси. При этом сохраняются те же закономерности влияния химической природы аниона и органических радикалов у атома азота четвертичной аммониевой соли, как и для их низкомолекулярных аналогов, описанных в [6].

Отсутствие вымываемых веществ при длительном выдерживании образцов сополимеров с четвертичными аммониевыми солями в боковых цепях макромолекул позволяет предположить, что гибель микробов происходит вследствие их миграции к бактерицидным группам полимера.

Институт физической
химии АН СССР

Поступила в редакцию
23 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Благник, В. Занова, Микробиологическая коррозия, «Химия», 1965.
2. Б. Долежел, Коррозия пластических материалов и резин, «Химия», 1964.
3. Н. J. Hendey, Engineer, 227, 155, 1967.
4. O. Pauli, Fette, Seifen, Anstrichmittel, 68, 275, 1966.
5. B. T. Ross, J. Paint. Technol., 41, 266, 1969.
6. А. Шварц, Дж. Перри, Дж. Берч, Поверхностно-активные вещества и моющие средства, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 149; Г. Штюпель, Синтетические моющие вещества, Госхимиздат, 1960, стр. 501; В. И. Вашков, Практическое руководство по дезинфекции, 1962.
7. Д. А. Кочкин, И. Н. Азербаев, Олово(свинец) органические мономеры и полимеры, Алма-Ата, 1968.
8. E. Hoffman, A. Saracz, J. R. Barnett, J. Oil. Coll. Chem. Assoc., 49, 551, 1966.
9. М. В. Соловский, Е. Ф. Панарин, Т. М. Вершинина, 3-й Симпозиум по физиологически-активным синтетическим полимерам и макромолекулярным моделям биополимеров, Рига, 1971.
10. К. П. Заботин, И. П. Ческидова, Л. В. Малышева, Н. Ю. Новоспасская, Труды по химии и химической технологии, Горький, 1975, вып. 3, стр. 64.

УДК 541(64 + 24)

К МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

Прозорова Г. Е., Павлов А. В., Смирнова В. Н.,
Новлева М. М., Авророва Л. В., Токарев А. В.,
Кудрявцев Г. И., Панков С. П.

В связи с использованием ароматических полiamидов для получения высокопрочных и термостойких волокон, пленок и других материалов за последние годы стала особенно очевидной необходимость изучения указанных полимеров в аспекте молекулярно-массовых характеристик, которые в известной степени определяют механические свойства волокон из этих полимеров.

Ранее получены данные о молекулярно-массовых характеристиках поли-*n*-бензамида и поли-*n*-фенилентерефталамида [1—9]. В продолжение