

УДК 677.027.625.31: 677.017.633

**СИНТЕЗ 2,2-ДИ (ТРИАЛКОКСИСИЛИЛПРОПИЛ)-1,1,3,3-
ТЕТРАЭТИЛГУАНИДИНИЙ ХЛОРИДОВ.
СПОСОБ ЗАЩИТЫ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТ БИОПОВРЕЖДЕНИЙ**

**2,2-DI (TRIALKOXYSILYLPROPYL)-1,1,3,3-TETRAETHYLGUANIDINIUM
SYNTHESIS OF CHLORIDES. THE METHOD
OF PROTECTION OF TEXTILE MATERIALS FROM BIODETERIORATIONS**

Б. А. ИЗМАЙЛОВ, В. А. ВАСНЁВ, Е. Н. РОДЛОВСКАЯ, Е. С. МИШИНА
B.A. IZMAYLOV, V.A. VASNEV, E.N. RODLOVSKAYA, E.S. MISHINA

(Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина)
(Moscow State Textile University "A.N. Kosygin")
E-mail: office@msta.ac.ru

Разработан метод синтеза биологически активных 2,2-ди(триалкоксисилилпропил)-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлоридов, исследованы их свойства, определена оценка эффективности их биозащитных свойств и показана возможность использования их для защиты тек-

стильных материалов из волокон различных типов от биоповреждений, а также для применения в медицине и биотехнологии.

The method of the synthesis of biologically active ,2-di (trialkoxysilylpropyl)-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chlorides is developed, their physical and chemical properties are studied, the estimation of efficiency of their bioprotective properties is defined and the possibility of their usage for protection of textile materials made of the fibers of various types from biodeteriorations, as well as their application in medicine and biotechnology is shown herein.

Ключевые слова: полимерные биоциды, гуанидиновая группировка, пролонгированность биоцидного действия, микроорганизмы, антимикробная активность.

Keywords: polymeric biocides, guanidinium grouping, prolongation of biocide action, microorganisms, antimicrobial activity.

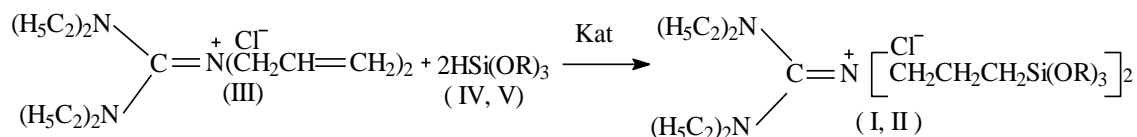
Среди широкого спектра полимерных биоцидов, как следует из обзора зарубежной литературы, выделяется группа соединений, содержащих в своем составе гуанидиновую группировку. Эти вещества легкодоступны, высокоэффективны, не образуют токсичных продуктов в воде. Существенные преимущества гуанидиновых препаратов заключаются в пролонгированности биоцидного действия в отношении микроорганизмов, отсутствии неприятного запаха, стабильности растворов препаратов.

Наибольшей чувствительностью к действию микроорганизмов обладают натуральные волокна. Синтетические волокна более устойчивы, однако и они подвержены действию микроорганизмов.

В настоящей работе нами разработан метод синтеза и исследованы свойства новых, не описанных в литературе, 2,2-ди(триалкоксисилилпропил)-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлоридов. Соединения являются биологически активными и могут быть использованы как биоцидные продукты для защиты текстильных материалов от биоповреждений микроорганизмами (бактериями и грибами).

Экспериментальная часть. 2,2-ди(триалкоксисилилпропил)-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлориды получали реакцией гидросилилирования [1] 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида гидридтриалкоксисиланами в присутствии каталитических количеств платинохлористоводородной кислоты (H_2PtCl_6) (схема 1).

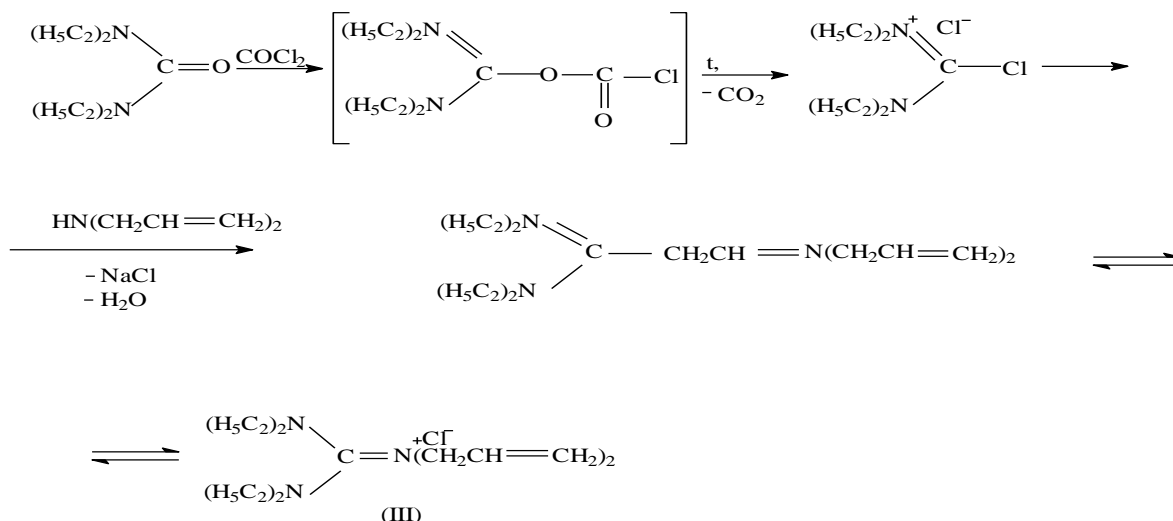
Схема 1



В качестве исходных продуктов для синтеза соединений (I, II) был использован 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорид (III), который получали по методике [2] (схема 2) и гидридтриметоксисилан

(IV) (содержание основного вещества 99%, производства фирмы "Aldrich"), гидридтриэтоксисилан (V) (содержание основного вещества 99%, производства фирмы "Aldrich").

Схема 2



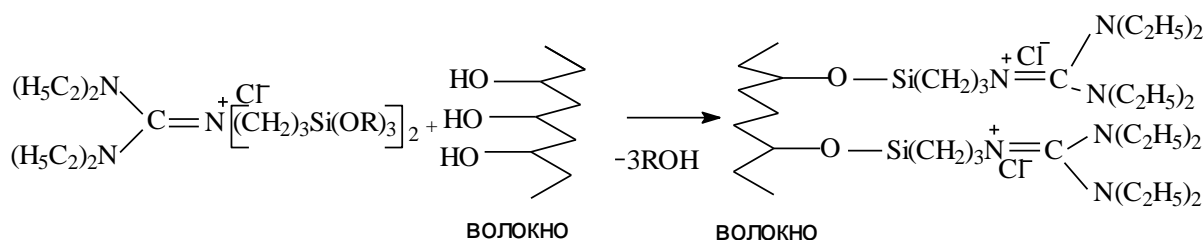
Синтезированные продукты (I, II) являются биологически активными неокрашенными (бесцветными) соединениями и могут применяться как биоцидные вещества в виде растворов в органических растворителях, водных эмульсий и других форм для пропитки и отделки текстильных материалов из различных волокон (природных, искусственных, синтетических) с целью защиты их от биоповреждений.

Пропитку текстильного материала, в том числе музейного экспоната из текстиля, осуществляют путем плюсования материала раствором в органическом раствори-

теле или водной эмульсией соединения (I) или (II) заданной концентрации – 0,001; 0,002; 0,007 – 0%-ной, сушкой на воздухе, после чего проводят химическое закрепление биоцидного соединения термообработкой при 100...120°C в течение 10 минут, либо выдерживанием на воздухе в течение суток.

В результате указанной обработки соединения (I, II) ковалентно закрепляются на поверхности текстильного материала вследствие конденсации алкоксигрупп соединения (I, II) с функциональными группами полимера волокон (схема 3).

Схема 3



Модифицированные текстильные материалы характеризуются широким спектром фунгицидной активности (определены по ГОСТу 9048–15), особенно по отношению к бактериям *Aspergillus niger* v. Teigh, *Penicillium chrysogenum* Westling, *Ulocladium ilicis* Thom, которые чаще других встречаются на текстильных материалах.

Синтезированные олигомеры (I - V) представляют собой бесцветные смолооб-

разные продукты, хорошо растворимые в алифатических и ароматических углеводородах, спиртах, эфире, ТГФ, диоксане, ацетоне, алкоксисилоксанах и не растворимые в воде. Они являются биологически активными соединениями. В табл.1 приведены результаты испытаний добавок олигомеров (I - V) на рост тест-культур (по шестибальной шкале) на жидкой среде Чапека, проведенных по ГОСТу 9048–15.

Олигомер		Тест - культуры							
№	Концентрация, % масс.	Aspergillus niger		Aspergillus flavus		Penicillium chrysogenum		Ulocladium ilicis	
I	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0
	0,01	1	1	0	0	1	1	2	2
II	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0
	0,01	1	1	0	0	1	1	1	1
III	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0
	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0
IV	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0
	0,01	1	1	0	0	1	1	0	0
V	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0
	0,01	1	1	0	0	1	1	1	1
Контроль	0	5	5	5	5	5	5	5	5
	0	5	5	5	5	5	5	5	5

В пробирки с жидкой питательной средой Чапека (2 мл) добавляют растворы соединений (I - V) (0,5 мл) с таким расчетом, чтобы их конечная концентрация была 0,1 и 0,01% от всего объема жидкости в пробирках. (При приготовлении среды Чапека учитывают последующие разведения олигомерами (I - V) и суспензией тест-культур). Затем в пробирки вносят 0,5 мл суспензии спор тест-культур двухнедельного возраста. В качестве тест-культур используют следующие плесневые грибы: *Aspergillus niger* v. Teigh, *Aspergillus flavus* Wink Fr., *Penicillium chrysogenum* Westling, *Ulocladium ilicis* Thom (бывшее название *Stemphylium*).

Пробирки инкубируют при 24°C в течение 5 суток. Контролем служат тест - культуры, выращенные в таких же условиях, но без добавления олигомеров (I - V). На пятые сутки оценивают характер роста грибов по шестибальной шкале:

- 5 – воздушный и субстратный мицелий;
- 4 – спороношение и воздушный мицелий подавлены;
- 3 – субстратный мицелий хорошо развит, воздушный отсутствует;
- 2 – субстратный мицелий подавлен;
- 1 – вместо мицелия взвесь клеток и фрагментов гиф(муть);
- 0 – рост полностью отсутствует.

Из данных табл. 1 видно, что олигомеры (I - V) являются биоцидными, так как уже в количестве 0,01...0,1% масс. полностью подавляют рост указанных плесневых грибов.

Олигомеры (I - V) могут применяться в качестве биоцидных препаратов в виде растворов в органических растворителях, водных эмульсий и других форм для пропитки и отделки текстильных материалов из различных волокон с целью их защиты от биоповреждений.

Пропитку текстильного материала, в том числе и музейного экспоната из текстиля, проводят методом смачивания материала раствором в органическом растворителе и водной эмульсии олигомера (I - V) заданной концентрации – 0,01, 0,1, 1, 5, 10, 15% - ной, сушкой при комнатной температуре, после чего проводят закрепление биоцидного соединения термообработкой при 140°C в течение 5 минут, либо выдерживанием на стеллажах при комнатной температуре в течение 24 часов. Введение в пропиточную ванну препарата в количестве 0,2...2% от массы силикона позволяет заменить термообработку при 140...150°C сушкой при 100°C.

В результате указанной обработки олигомеры ковалентно закрепляются на поверхности волокон текстильного материала.

Определение устойчивости образцов текстильного материала из шерстяного, полиамидного и других волокон, обработанных олигомерами (I - V), к плесневому заражению проводят по методике [5], разработанной в ИНМИ АН БССР. Образцы тканей (2×2 см) стерилизуют в УФ-лучах в течение 20 минут с двух сторон. Помещают в центре чашки Петри на голодный агар с 2%-ным содержанием сахарозы. Го-

лодный агар необходим для поддержания достаточно высокого уровня влажности в чашке. На образцы стерильно наносят агаровую сетку со спорами грибов *Ulocladium ilicis* Thom и *Aspergillus niger* v. Teigh. Через определенные промежутки времени с каждого образца стерильно снимают одну – две ячейки агара со спорами и под микроскопом подсчитывают количество проросших спор и отмечают характер их ветвления. Сравнение характера роста на опытных образцах и в контроле – на питательной среде – позволяет количественно оценить степень биостойкости материалов.

$$K=T_0/T_k,$$

где K – коэффициент замедления роста; T_k – длительность (час) развития спор до момента появления стадии ветвления в кон-

троле (для бактерий *Aspergillus niger* и *Ulocladium ilicis* Thom равно 10 и 34 часа соответственно); T_0 – то же, на опытных образцах.

Коэффициент K показывает, во сколько раз замедляется рост бактерий на испытуемых образцах по сравнению с контролем. Чем выше K , тем сильнее выражены биоцидные свойства образцов. В табл. 2 приведены результаты определения биостойкости опытных образцов шерстяной ткани, модифицированных олигомерами (I – V), определенной по методу агаровых сеток. Из данных табл. 2 видно, что олигомеры (I – V) уже в количестве 0,01...0,1% масс. на шерстяной ткани полностью обеспечивают 100%-ное подавление роста испытуемых тест-культур и предохраняют ткани от биоповреждений.

Т а б л и ц а 2

Олигомер		Aspergillus niger	Ulocladium ilicis
№	количество,% масс.		
I	0,1	1	1
	0,01	1,3	1,3
II	0,1	1	1
	0,01	1,4	1,4
III	0,1	1,1	1,1
	0,01	2,0	2,0
IV	0,1	1	1
	0,01	1,4	1,4
V	0,1	1,1	1,1
	0,01	1,5	1,5

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод синтеза биологически активных 2,2-ди(триалкоксисилилпропил)-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлоридов, исследованы их физико-химические свойства.

2. Установлено, что синтезированные соединения обладают антимикробной активностью.

3. Показана возможность использования их для защиты текстильных материалов из волокон различных типов от биоповреждений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пономаренко В. А., Черкаев В. Г., Петров А. Д., Задорожный Н. А. // Изв. АН СССР, ОХН. – 1958, 247.
2. Воробьева А. И., Сагитова Д. Р., Горбунова М. Н., Муслухов Р. Р., Колесов С. В., Толстиков А. Г., Монаков Ю. Б. // Высокомолекулярные соединения Б. – 2007, т. 49, №7. С.1293.
3. Измайлов Б. А., Кобраков К. И., Журавлёва Н. В., Станкевич Г. С., Скипникова В. С. // Патент РФ на изобретение № 2278867(2005).
4. Андрианов К. А. // Кремнийорганические соединения. – М.: Госхимиздат, 1955.
5. Дмитриева М. Б. Традиции и современность // Сб.: Экология и криптогенная ботаника в России. – Санкт-Петербург, 2000. С.106...107.

Рекомендована кафедрой аналитической, физической и коллоидной химии. Поступила 11.09.10.