

УДК 547.38,66.018

С.П. Рогальський ^a, В.В. Давиденко ^b, О.В. Джужа ^a, О.П. Тарасюк ^a, Л.Г. Льошина ^c,
О.В. Булко ^c, В.І. Пархоменко ^a, О.А. Аксеновська ^a

ПЛАСТИФІКАТОР ДЛЯ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ З АНТИМІКРОБНОЮ АКТИВНІСТЮ НА ОСНОВІ ІОННОЇ РІДИНИ ДІОКТИЛСУЛЬФОСУКЦИНАТУ 1,3-ДІГЕКСИЛІМІДАЗОЛІУ

^a Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАНУ, м. Київ

^b Інститут хімії високомолекулярних сполук НАНУ, м. Київ

^c Інститут клітинної біології та генетичної інженерії НАНУ, м. Київ

В роботі досліджено можливість використання імідазолієвої іонної рідини як пластифікуючої і антимікробної домішки для полівінілхлориду (ПВХ). З цією метою синтезовано нову гідрофобну рідку сіль діоктилсульфосукцинат 1,3-дігексилімідазолію (C₆C₆ІМ-ДОСС). Одержано композиційні полімерні плівки ПВХ, які містили 20, 30 і 40 мас.% іонної рідини. Згідно з даними термогравіметричного аналізу, температура початку деструкції композиції ПВХ/C₆C₆ІМ-ДОСС становить 190°C, що вказує на її придатність до переробки традиційними методами. За допомогою диференційної сканувальної калориметрії встановлено, що іонна рідина проявляє пластифікаційні властивості відносно ПВХ, знижуючи температуру його склування з 83,5°C до 44,8°C при вмісті 20%. Збільшення вмісту C₆C₆ІМ-ДОСС до 30% не призводило до подальших змін температури склування. В цілому, результати теплофізичних досліджень свідчать про можливість використання іонної рідини в якості вторинного пластифікатора для ПВХ. Встановлено високу стійкість сполуки C₆C₆ІМ-ДОСС до міграції з ПВХ, яка становила близько 1% за 42 доби. На основі мікробіологічних досліджень встановлено високу антимікробну активність плівок ПВХ із вмістом іонної рідини 3–5% проти грам-негативної (*Escherichia coli*) і грам-позитивної (*Bacillus subtilis*) бактеріальних тест-культур.

Ключові слова: полівінілхлорид, пластифікатор, іонна рідина, антимікробна активність, міграційна стійкість.

Вступ

Полівінілхлорид (ПВХ) є сучасним базовим синтетичним полімером, який за обсягом споживання займає друге місце після поліетилену і має надзвичайно широке застосування в будівництві, автомобілебудуванні, медицині і побуті. Промислова популярність цього полімеру зумовлена його низькою вартістю і поєднанням таких характеристик, як жорсткість і зносостійкість, негорючість, висока хімічна стійкість до дії води, кислот і нафтопродуктів, електроізоляційні властивості тощо [1]. ПВХ є основним матеріалом для виготовлення пластикових компонентів замкнених рідинних систем, таких як муніципальні та індустріальні системи водочиснення і водопостачання, а також віконних профілів. В автомобільній промисловості полімер використовується для виробництва прила-

дових і дверних панелей, обробки салону, кабельної ізоляції. Інертність, прозорість і біосумісність ПВХ, а також легкість стерилізації зумовили широке його застосування в медицині, зокрема для виробництва контейнерів для зберігання крові, трубок для систем переливання крові, катетерів, апаратів штучного кровообігу, гемодіалізу, хірургічних шин, рукавичок і масок, приладів для вимірювання тиску [2]. Варто зазначити, що більше ніж 25 відсотків усіх пластикових медичних приладів, які використовують у лікарнях, виготовлено з ПВХ. В Європі споживання ПВХ для медичних виробів сягає 85000 тон на рік. Матеріали з ПВХ займають широкий сектор серед споживчих товарів, таких як меблі, підлогові покриття, спортивне обладнання, дитячі іграшки, мобільні телефони і аксесуари, тара і пакувальні матеріали [1].

© С.П. Рогальський, В.В. Давиденко, О.В. Джужа, О.П. Тарасюк, Л.Г. Льошина, О.В. Булко, В.І. Пархоменко, О.А. Аксеновська, 2018

Plasticizer for polyvinyl chloride with antimicrobial activity based on the ionic liquid 1,3-dihexylimidazolium dioctyl sulfosuccinate

У чистому вигляді ПВХ є досить жорстким полімером з температурою склування близько 80°C, у той час як для більшість матеріалів на його основі потребує високої гнучкості та еластичності. Для зниження температури склування ПВХ і відповідно підвищення його еластичності в широкому інтервалі температур до його складу вводять пластифікатори у кількості 25–50 мас.%. Пластифікатори повинні задовольняти низку вимог, зокрема мати низьку леткість, високу сумісність з полімером і стійкість до міграції, а також стійкість до дії водних розчинів поверхнево-активних речовин, нафтопродуктів [1,3]. Промислово важливими пластифікаторами для ПВХ є діестери фталевої кислоти: дибутілфталат, диоктилфталат, біс-(2-етилгексил)фталат, діізоналфталат, а також естери адипінової, себацінової, лимонної, бензойної і тримелітової кислот [3]. Варто зазначити, що жоден із промислових пластифікаторів не задовольняє повною мірою наведеним вище вимогам. Тому виробники полімерних матеріалів використовують ті типи пластифікаторів, які найкраще підходять для певних умов експлуатації. Найширше застосування отримав біс-(2-етилгексил)фталат завдяки високій стійкості до міграції з полімерних виробів.

Міграція фталатних пластифікаторів з ПВХ в навколишнє середовище або в фізіологічні рідини є однією з найбільших проблем використання пластифікованих виробів на його основі [3,4]. До організму людини фталати зазвичай потрапляють при вдиханні з повітря пилу, на якому конденсуються часточки пластифікаторів, під час контакту пластифікованих матеріалів зі шкірою, а також через травний шлях з їжею, яка контактувала з полімерною упаковкою або тарою. ПВХ медичного призначення може містити до 60% біс-(2-етилгексил)фталату, який виділяється з полімерних виробів при підвищеній температурі і потрапляє в організм людини під час їх контакту з кров'ю, лікарськими препаратами або внутрішньовенними рідинами [4]. Встановлено, що фталати є канцерогенами відносно тварин, а також мають токсичний вплив на гіпофіз і печінку людини і тварин [5]. У зв'язку з цим Європейським Союзом заборонено введення фталатних пластифікаторів у ПВХ, який використовується для виробництва медичних полімерів і дитячих іграшок [6].

Іншим негативним наслідком міграції пластифікаторів з об'єму матриці ПВХ на її поверхню є погіршення експлуатаційних характеристик полімеру завдяки зниженню або втраті його

еластичності [3]. Крім того, недоліками традиційних пластифікаторів є їх леткість при підвищених температурах, горючість, а також низька стійкість до дії мікроорганізмів [7]. Таким чином, важливою практичною проблемою є підвищення стійкості пластифікаторів до міграції і екстракції з ПВХ для подовження термінів експлуатації полімерних виробів і зниження їх негативного впливу на організм людини та довкілля.

В останні роки розроблено низку нових промислових пластифікаторів для ПВХ, альтернативних токсичним фталатам. Зокрема, для пластифікації полімеру, який використовують у виробництві медичного устаткування і харчової упаковки, біс-(2-етилгексил)фталат замінили діестерами адипінової і себацінової кислот з лінійними і розгалуженими спиртами. Основними перевагами таких сполук є низька токсичність і біодеструктивність, а також стійкість до екстракції жирами і розчинниками [7,8]. Компанія Arkema (Франція) випускає пластифікатор дибутілсебацінат під торговою маркою Oleris®. Компанією BASF (Німеччина) розроблено безфталатні пластифікатори триоктилтримелітат (Palatinol® TOTM), який є практично нелетким, та діізоналциклогексан-1,2-дікарбоксилат (Hexamoll DINCH), який має значно нижчу токсичність і дозволений для застосування в ПВХ медичного призначення, харчовій упаковці, косметичних продуктах і дитячих іграшках. Серед нових екологічно безпечних пластифікаторів варто також відзначити ацетильовані естери лимонної кислоти, які випускаються під торговою назвою Cytroflex® (Vertellus Performance Materials, США), дибензоати моно-, ді- і три етиленгліколю, а також діоктилтерефталат, які випускає компанія Eastman (США) під торговими назвами Benzoflex та Eastman 168 відповідно [7,8].

Окремим етапом заміщення фталатних пластифікаторів стало виробництво продуктів із біосировини, перевагами яких є відсутність леткості, висока міграційна стійкість і низька токсичність, а також біодеструктивність. Описано промислові пластифікатори на основі діестерів ізосорбиду і жирних рослинних кислот Polysorb ID 37™, які випускає компанія Roquette Performance Plastics (Китай), ацетильованого моногліцериду гідрогенованої рицинової олії Grindsted Soft-n-Safe™ (Danisco, Данія), епоксидованої соєвої олії ESO (The Chemical Company, США), похідних рослинних олій, які виробляє компанія Dow Chemical (США) під торговою маркою Dow Ecolibrium™ [7,8].

Попри численні переваги пластифікаторів рослинного походження, вони мають такі недоліки як горючість, низьку стійкість до дії мікроорганізмів і до екстракції нафтопродуктами [3,7,9]. Американськими дослідниками (Rahman, Brazel) описано новий перспективний клас пластифікаторів для ПВХ – іонні рідини, які є онієвими солями, рідкими за кімнатної температури і включають катіони тетраалкіламонію, 1-алкіл-3-метилімідазолію, тетраалкілфосфонію тощо [9]. Встановлено, що за вмісту 20 мас.% іонні рідини здійснюють пластифікаційний ефект на ПВХ на рівні фталатних пластифікаторів, знижуючи температуру склування полімеру на 40–60°C. Безумовними перевагами таких сполук над традиційними пластифікаторами є відсутність леткості, негорючість і висока міграційна стійкість. В наступних дослідженнях встановлено, що, окрім підвищеної еластичності, композиції ПВХ з іонними рідинами мають високу гемосумісність і низьку тромбогенність [10,11], що вказує на їх перспективність для використання в якості медичних полімерів. Варто зазначити, що обмежена сумісність іонних рідин з ПВХ (15–20 мас.%) вказує на можливість їх використання лише в якості вторинних пластифікаторів у суміші із традиційними. До недоліків іонних пластифікаторів також відносять низьку стійкість до екстракції водою з ПВХ (втрата 15–35% від загального вмісту за 10 діб), що зумовлено їх полярною природою [9].

Відомо, що пластифіковані композиції ПВХ мають високу схильність до колонізації мікроорганізмами, які спричиняють мікробіологічну деструкцію пластифікаторів і відповідно погіршення експлуатаційних властивостей полімерних виробів [12,13]. Ця проблема особливо актуальна при застосуванні ПВХ в медицині в

якості гнучких катетерів та з'єднувальних трубок, оскільки утворення мікробних біоплівки на їх поверхні призводить до поширення складних інфекційних захворювань [13]. Встановлено, що іонні рідини з катіонами 1,3-діалкілімідазолію та 1-алкілпіридинію мають широкий спектр антимікробної активності за умови оптимального гідрофільно-гідрофобного балансу, який визначається переважно довжиною вуглеводневих замісників [14,15]. Таким чином, біологічно активні іонні рідини можуть бути надзвичайно перспективними модифікуючими домішками для ПВХ завдяки поєднанню функцій пластифікаторів та біоцидів.

Метою цієї роботи було одержання нової гідрофобної іонної рідини на основі симетричного катіона 1,3-діалкілімідазолію і встановлення її впливу на фізико-хімічні властивості та антимікробну активність ПВХ.

Експериментальна частина

Для досліджень використовували суспензійний полівінілхлорид Ongrovil® S5258 (BorsodChem, Угорщина).

Для синтезу іонної рідини використовували такі реактиви: імідазол, 1-бромгексан, N,N-диметилформамід, метиленхлорид, карбонат калію, сульфат натрію ("Синбіас", Україна), діоктилсульфосукцинат натрію (Sigma-Aldrich).

Іонну рідину діоктилсульфосукцинат 1,3-дігексилімідазолію (C₆C₆IM-ДОСС) синтезували за схемою 1.

Водорозчинну сіль бромід 1,3-дігексилімідазолію (C₆C₆IM-Br) синтезували з використанням методики, описаної у праці [15]. Імідазол (3 г, 0,044 моль) і 1-бромгексан (16,5 г, 0,1 моль) розчиняли в 50 мл диметилформаміду. До розчину додавали 17 г (0,12 моль) карбонату калію, суміш нагрівали при перемішуванні до 100°C і

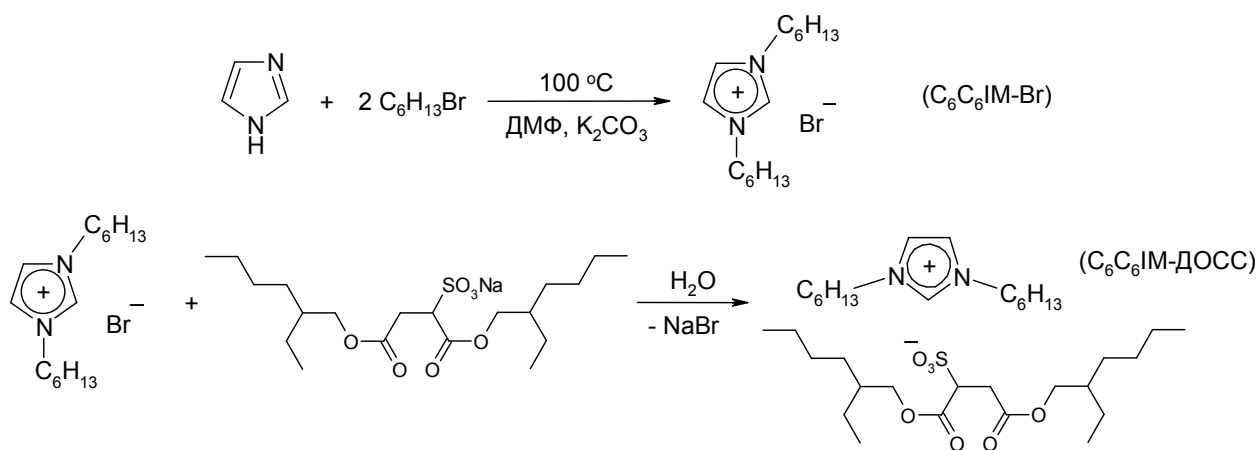


Схема 1. Синтез іонної рідини C₆C₆IM-ДОСС

проводили реакцію впродовж 12 год. Після охолодження до кімнатної температури реакційну суміш виливали в 150 мл води, верхній шар утвореного маслоподібного продукту екстрагували метиленхлоридом (2×50 мл) і сушили над сульфатом натрію. Метиленхлорид відганяли за нормальних умов, іонну рідину промивали гексаном (3×50 мл) і видаляли залишки розчинника у вакуумі 20 мбар при 80°C упродовж 12 год. Отримували бромід 1,3-дігексилімідазолію (C_6C_6IM-Br) у вигляді рухливої рідини світло-коричневого кольору.

1H ЯМР (400 МГц, $DMCO-D_6$): δ , м.ч. (J, Гц): 0,85 (т, 6H, CH_3), 1,25 (м, 12H, $CH_3(CH_2)_3$), 1,79 (м, 4H, NCH_2CH_2), 4,17 (т, 4H, NCH_2), 7,83 (ш с, 2H, C_4-H , C_5-H), 9,26 (с, 1H, C_2-H).

10 г (0,02 моль) діоктилсульфосукцинату натрію розчиняли в 300 мл води при температурі 70°C. До розчину при перемішуванні додавали 50 мл водного розчину іонної рідини C_6C_6IM-Br (7,1 г, 0,02 моль). Утворений водонерозчинний шар екстрагували метиленхлоридом (2×100 мл) і сушили над сульфатом натрію. Розчинник відганяли за нормальних умов, залишки видаляли у вакуумі 20 мбар при 70°C упродовж 8 год. Отримували в'язку рідину світло-жовтого кольору $C_6C_6IM-DOCC$.

1H ЯМР (400 МГц, $DMCO-D_6$): δ , м.ч. (J, Гц): 0,85 (т, 18H, CH_3 , $J=7,3$), 1,25 (м, 28H, CH_2), 1,49 (м, 2H, CH), 1,78 (м, 4H, NCH_2CH_2), 2,8 (дд, 1H, $COCH_2$), 2,9 (д, 1H, $COCH_2$), 3,61 (дд, 1H, $COCH$, $J=11,5$), 3,9 (м, 4H, $COOCH_2$), 4,16 (т, 4H, NCH_2 , $J=7,1$), 7,8 (ш с, 2H, C_4-H , C_5-H), 9,2 (с, 1H, C_2-H).

Для одержання композиційних плівок ПВХ/ $C_6C_6IM-DOCC$ 1 г полімеру розчиняли в 20 мл дихлоретану, до розчину додавали іонну рідину у кількості 20, 30 і 40% до загального вмісту в композиції. Розчини виливали на скляну поверхню і витримували 24 год при 30°C до формування полімерних плівок. Залишки дихлоретану видаляли із зразків у вакуумі 15 мбар при 70°C упродовж 12 год. Товщина плівок становила 100 ± 10 мк. Для антимікробних досліджень виготовляли плівки ПВХ із вмістом іонної рідини 2–5%.

Термогравіметричний аналіз (ТГА) виконували на дериватографі Q-1500D (Paulik-Erdey, Угорщина) в інтервалі температур 20–1000°C при швидкості нагрівання 10°C/хв у повітрі.

Механічні дослідження здійснювали з використанням розривної машини Р-50 (Мілаформ, Росія) при швидкості деформації 10 мм/хв.

Теплофізичні дослідження іонної рідини та

її композицій з ПВХ проводили методом диференційної сканувальної калориметрії на приладі Q2000 TA Instrument в інтервалі температур –90–150°C при швидкості нагрівання 20°C/хв.

Для дослідження міграційної стійкості іонної рідини плівки ПВХ/ $C_6C_6IM-DOCC$ з розмірами 80×80 мм поміщали між двома листами фільтрувального паперу. Одержані сандвіч-пакети фіксували затискачами між скляними пластинами. Контроль міграції іонної рідини з ПВХ здійснювали при температурі $25 \pm 3^\circ C$ за зміною маси зразка кожні 7 діб, після чого формували новий сандвіч-пакет з чистим фільтрувальним папером. Ступінь міграції іонної рідини визначали у масових відсотках за відношенням втрати маси зразка до маси вихідного зразка. Для оцінювання стійкості іонної рідини до вимивання зразок полімерної плівки поміщали у воду (1000 мл) і витримували при кімнатній температурі. Контроль міграції сполуки у водне середовище здійснювали за зміною маси зразка кожні 7 діб. Перед зважуванням плівки сушили у вакуумі 10 мбар при 70°C впродовж 12 год.

Для антимікробних досліджень використовували два стандартних види бактерій *Escherichia coli* (штам GM 2163) і *Bacillus subtilis* (штам 168). Нічну культуру вирощували в 5 мл бульйону Luria-Bertani (LB): 5 г дріжджового екстракту, 10 г триптонію і 10 г NaCl на 1 л води при рН 7,5 і температурі 37°C. Стерилізацію середовища проводили автоклавуванням протягом 30 хв при температурі $121 \pm 2^\circ C$, тиск пари 1 атм. Концентрація бактеріальної культури становила 10^8 колоній утворюючих одиниць (КУО) в 1 мл (оптична густина 0,2 при довжині хвилі 620 нм).

Визначення антимікробної активності композиційних плівок ПВХ з іонною рідиною проводили з використанням модифікованого методу ASTM E2149 Standard Test Method for Determining the Antimicrobial Activity of Immobilized Antimicrobial Agents under Dynamic Contact Conditions, який призначений для оцінювання антимікробної дії матеріалів на мікробні суспензії в динамічних умовах. Контакт між бактеріями і бактерицидним матеріалом забезпечується постійним перемішуванням зразків у бактеріальній суспензії впродовж тестового періоду.

Подрібнені зразки полімерної плівки з розмірами 5×10 мм і загальною масою 2 г поміщали в конічну колбу, яка містила 30 мл бактеріальної суспензії в поживному середовищі LB з вихідною концентрацією 10^8 КУО/мл, і витримували 24 год при постійному перемішуванні на

шейкері. Із суміші відбирали по 1 мл суспензії і проводили серійні розведення 1:100, 1:1000, 1:10000 і далі до 1:10⁹. Після цього 200 мкл кожного розведення висівали на тверде поживне середовище LB і термостатували при 37±1°C. Через 24 год виконували підрахунок кількості колоній, які вирости (КУО/мл). Отримані величини помножували на відповідний ступінь розведення.

Антимікробну активність R полімерних плівок, яка відповідає логарифмічному зменшенню мікробного навантаження, визначали за формулою: $R=U_t-A_t$, де U_t і A_t є середніми значеннями десяткового логарифму кількості колоній, які вирости після контакту із контрольними зразками чистого ПВХ і плівок ПВХ/С₆С₆ІМ-ДОСС відповідно. Перерахунок величини R з логарифмічного зменшення кількості мікробних колоній на відсоткове P виконували за формулою: $P=100 \cdot (1-10^{-R})$. Таким чином, величини антимікробної активності у логарифмічній шкалі R=1, 2, 3, 4 відповідають зменшенню кількості колоній 90%, 99%, 99,9% і 99,99%, відповідно. Вимірювання проводили в трьох повторностях для кожного полімерного зразка.

Для оцінювання антимікробної активності плівок ПВХ/С₆С₆ІМ-ДОСС також використовували стандартний диско-дифузійний метод. 200 мкл бактеріальної суспензії розтирали шпателем на чашках Петрі з агаризованим LB середовищем. Стерилізовані полімерні зразки з діаметром 2 см поміщали на поверхню поживного середовища в центр чашки Петрі. Зони інгібування росту мікробної тест-культури навколо полімерних зразків вимірювали через 24 год інкубації при 37±1°C.

Результати та їх обговорення

Результати механічних тестувань композицій ПВХ з іонною рідиною наведено у табл. 1. Розривна міцність полімерних зразків послідовно знижується із збільшенням вмісту іонної рідини, що завжди відбувається при пластифікації ПВХ [9]. В той же час різке зростання величини видовження при розриві плівок ПВХ/С₆С₆ІМ-ДОСС вказує на підвищення їх еластичності. В цілому, слід зазначити, що полімерні плівки з максимальним вмістом іонної рідини 40% мають задовільні механічні характеристики для практичних застосувань.

Результати ТГА зразків ПВХ

Зразок	$T_{\Delta m=5\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{\Delta m=10\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{\Delta m=20\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{\Delta m=50\%}, ^\circ\text{C}$
ПВХ	220	262	273	312
ПВХ/С ₆ С ₆ ІМ-ДОСС (30%)	190	205	225	298

Таблиця 1
Механічні властивості композитних плівок
ПВХ/іонна рідина

Зразок	Міцність на розрив, МПа	Видовження, %
ПВХ	37±2	15±3
ПВХ/С ₆ С ₆ ІМ-ДОСС (20%)	26±2	110±10
ПВХ/С ₆ С ₆ ІМ-ДОСС (30%)	20±2	160±10
ПВХ/С ₆ С ₆ ІМ-ДОСС (40%)	17±2	270±10

Згідно з даними ТГА, температура початку розкладу ПВХ (втрата маси 5%) становить 220°C (рис. 1, крива 1), а максимальну швидкість деструкції зареєстровано при 278°C. Термічна стійкість композиту ПВХ/С₆С₆ІМ-ДОСС нижча у порівнянні з чистим полімером (рис. 1, крива 2). Зокрема, введення 30% іонної рідини призводило до зниження температури початку деструкції ПВХ на 30°C (табл. 2) з максимальною швидкістю розкладу при 285°C. Отримані дані узгоджуються з літературними, згідно з якими композиції ПВХ з імідазолієвими іонними рідинами починають розкладатись при температурі близько 200°C [9].

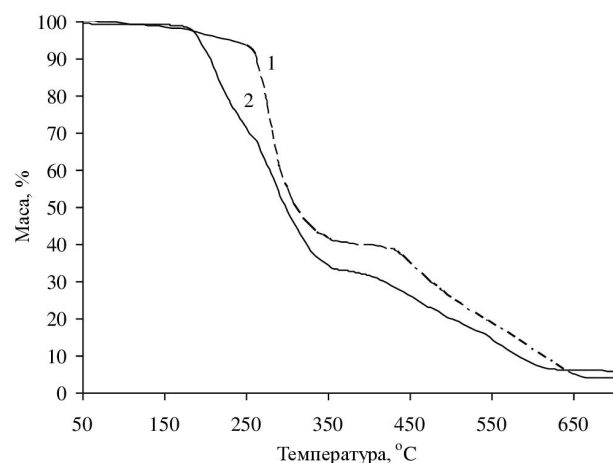


Рис. 1. Криві ТГА: 1 – ПВХ, 2 – ПВХ / С₆С₆ІМ-ДОСС (30%)

На рис. 2 наведено криві ДСК чистого ПВХ (1) і сполуки С₆С₆ІМ-ДОСС (2), з яких визна-

Таблиця 2

чені температури склування, що становлять 83,5°C та -71,6°C, відповідно. Введення 20% іонної рідини до полімеру суттєво знижує температуру його склування до 44,8°C (рис. 2, крива 3), що вказує на пластифікаційний ефект. Збільшення вмісту сполуки C₆C₆ІМ-ДОСС в ПВХ до 30% не спричинювало подальших змін температури склування (не показано на рисунку). Таким чином, сполуку C₆C₆ІМ-ДОСС можна віднести до вторинного пластифікатора для ПВХ, яка може бути використана сумісно із традиційними первинними пластифікаторами. В цілому, отримані результати корелюють із даними ДСК для плівок ПВХ, модифікованих іонною рідиною близької будови C₆C₁ІМ-ДОСС, згідно з якими температура склування таких композицій становила 39,6°C [9].

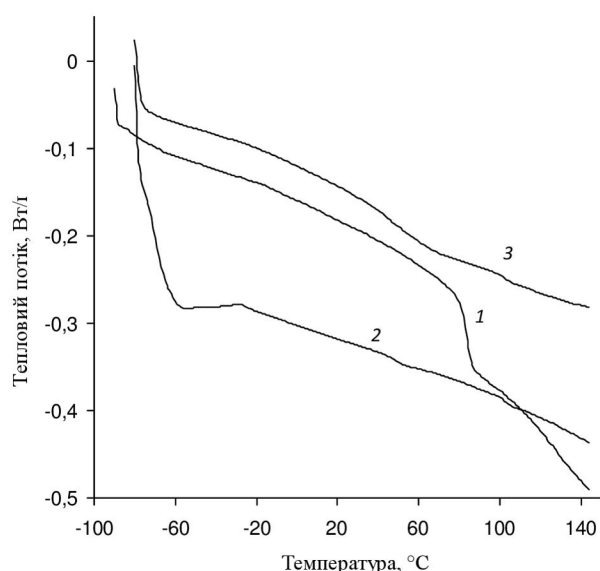


Рис. 2. Крива ДСК чистого ПВХ (1), іонної рідини C₆C₆ІМ-ДОСС (2) та полімерної композиції ПВХ/20% C₆C₆ІМ-ДОСС (3)

Табл. 3 містить результати досліджень міграції іонної рідини C₆C₆ІМ-ДОСС з матриці ПВХ та екстракції у водне середовище. Мігра-

ція пластифікатора з ПВХ в інші матеріали або середовища значною мірою залежить від швидкості його дифузії в полімерній матриці. Завдяки присутності у складі іонних рідин розділених катіонів та аніонів ці сполуки здатні утворювати водневі зв'язки з мономерними ланками ПВХ, що забезпечує високу стійкість до міграції [9]. Зокрема, для полімерних плівок, які містили 30% іонної рідини C₆C₆ІМ-ДОСС, через 42 доби встановлено втрату лише 1% пластифікатора. Слід зазначити, що міграція традиційних пластифікаторів за 14 діб становила більше 10% [9]. Вимивання сполуки C₆C₆ІМ-ДОСС у воду із плівок ПВХ становило близько 6% від загального вмісту через 28 діб, в той час як для більшості досліджених іонних рідин і традиційних пластифікаторів ця величина досягала 15–25% [9]. Таким чином, можна припустити, що висока міграційна стійкість C₆C₆ІМ-ДОСС зумовлена не лише іонною природою сполуки, а й присутністю у її складі естерних груп, які забезпечують міцну фізико-хімічну взаємодію з полярними групами ПВХ (схема 2).

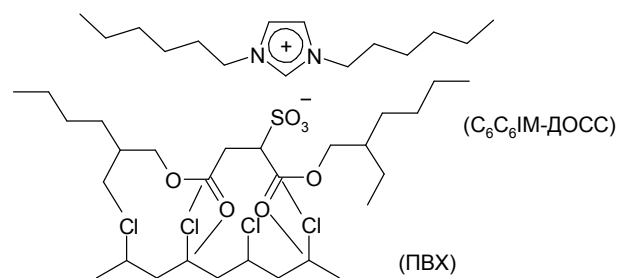


Схема 2. Фізико-хімічна взаємодія ПВХ з іонною рідиною C₆C₆ІМ-ДОСС

Результати мікробіологічних досліджень іонних рідин вказують на відсутність антимікробної активності у сполук із катіоном 1-гексил-3-метилімідазолію, який входить до складу іонного пластифікатора C₆C₁ІМ-ДОСС, описаного у праці [9]. У той же час для водорозчинної солі броміду 1,3-дігексилімідазолію встановлено високу активність проти грам-позитивних і грам-

Таблиця 3

Міграція та вимивання у воду іонної рідини C₆C₆ІМ-ДОСС із плівки ПВХ

ПВХ/C ₆ C ₆ ІМ-ДОСС (30%)	Втрата маси C ₆ C ₆ ІМ-ДОСС, % (міграція)					
	7 діб	14 діб	21 доба	28 діб	35 діб	42 доби
	0,21	0,33	0,54	0,72	0,85	1,1
ПВХ/C ₆ C ₆ ІМ-ДОСС (30%)	Втрата маси C ₆ C ₆ ІМ-ДОСС, % (вимивання)					
	7 діб	14 діб	21 доба	28 діб	35 діб	42 доби
	2,58	5,16	5,9	6,4	6,8	7,2

негативних бактерій, а також грибів [15]. Враховуючи те, що будова катіона є визначальною для біологічної активності іонних рідин, з високою ймовірністю можна припустити, що сполука C_6C_6IM -ДОСС, крім пластифікуючої дії на ПВХ, може надавати полімерові антимікробних властивостей.

Результати мікробіологічних досліджень плівок ПВХ/ C_6C_6IM -ДОСС стандартним диско-дифузійним методом вказують на відсутність зон інгібування росту мікробних тест-культур, що можна пояснити низькою швидкістю або відсутністю виділення іонної рідини в середовище.

На рис. 3 наведено зображення поверхні живильного середовища, в якому культивували бактеріальні тест-культури (*E. coli*) після 24 год контакту їх суспензії із полімерними плівками ПВХ/ C_6C_6IM -ДОСС. Суцільний ріст колоній мікроорганізмів спостерігали для контрольних плівок чистого ПВХ (рис. 3,а). Для полімерних зразків, які містили 3% іонної рідини, зареєстровано ріст лише поодиноких колоній (рис. 3,б), а плівки із вмістом іонної рідини 5% повністю пригнічували бактеріальний ріст (рис. 3,с). Для грам-позитивної бактерії *B. subtilis* повну відсутність росту колоній зареєстровано для плівок ПВХ із вмістом C_6C_6IM -ДОСС 3% (не показано на рисунку). Таким чином, результати мікробіологічних досліджень, які підсумовано в табл. 4, вказують на високу антимікробну активність ПВХ, який містить 3-5% іонної рідини C_6C_6IM -ДОСС.

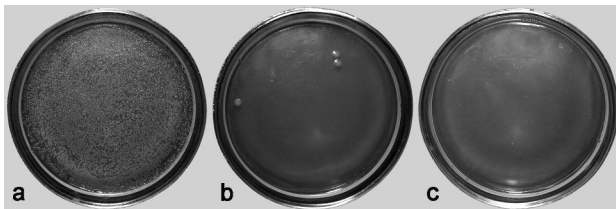


Рис. 3. Ріст мікробних колоній (*E. coli*) на поверхні LB агару після 24 год контакту з полімерними плівками ПВХ/ C_6C_6IM -ДОСС: а – контрольні плівки ПВХ; б – 3% C_6C_6IM -ДОСС; с – 5% C_6C_6IM -ДОСС

Полімерні плівки ПВХ/ C_6C_6IM -ДОСС можна охарактеризувати як антимікробний ма-

теріал контактної дії, який знищує планктонні мікроорганізми під час контакту на межі розподілу полімер-мікробне середовище. Цьому сприяє катіонна природа біоциду C_6C_6IM -ДОСС, який взаємодіє з негативно зарядженою клітинною стінкою бактерії, порушуючи гомогенну будову бішару, що призводить до деструкції клітинної стінки і подальшої загибелі мікроорганізму.

Висновки

В роботі синтезовано нову гідрофобну іонну рідину діоктилсульфосукцинат 1,3-дігексилімідазолію (C_6C_6IM -ДОСС). Отримано композитні полімерні плівки на основі полівінілхлориду (ПВХ), які містили 20, 30 і 40 мас. % іонної рідини. Згідно з даними термогравіметричного аналізу, введення іонної рідини в ПВХ знижує температуру початку деструкції полімеру на 30°C. Однак термічна стійкість композиції ПВХ/ C_6C_6IM -ДОСС залишається достатньою для переробки традиційними методами. Результати теплофізичних досліджень методом диференційної сканувальної калориметрії вказують на пластифікаційні властивості іонної рідини відносно ПВХ, які проявляються у зниженні температури склування полімеру з 83,5°C до 44,8°C при вмісті C_6C_6IM -ДОСС 20%. Збільшення вмісту іонної рідини в ПВХ до 30% не призводило до подальшого зниження температури склування, що свідчить про її обмежений пластифікаційний ефект на полімер. Результати механічних досліджень композицій ПВХ/ C_6C_6IM -ДОСС із вмістом іонної рідини від 20 до 40% підтверджують її пластифікуючу дію, яка проявляється у значному зростанні еластичності матеріалу. Встановлено високу стійкість сполуки C_6C_6IM -ДОСС до міграції з ПВХ, яка становила близько 1% за 42 доби. На основі мікробіологічних досліджень встановлено високу антимікробну активність плівок ПВХ із вмістом іонної рідини 3–5% проти грам-негативної (*Escherichia coli*) і грам-позитивної (*Bacillus subtilis*) бактерій. В цілому, отримані результати вказують на можливість застосування іонної рідини C_6C_6IM -ДОСС в якості вторинного пластифікатора для отримання композицій ПВХ з антимікробними властивостями.

Таблиця 4

Антимікробна активність полімерних плівок ПВХ/ C_6C_6IM -ДОСС

Бактеріальна тест-культура	P, %			
	Вміст C_6C_6IM -ДОСС, %			
	2	3	4	5
<i>E. coli</i>	97 (R=1,7)	99 (R=2)	99,9 (R=3)	99,99 (R=4)
<i>B. subtilis</i>	99 (R=2)	99,99 (R=4)	–	–

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *PVC handbook* / Berard M.T., Daniels C.A., Summers J.W., Wilkes C.E. – Cincinnati: Hanser Publications, 2005. – 723 p.
2. Lambert B.J., Tang F.-W., Rogers W.J. Polymers in medical applications. *Rapra Review Reports* / Ed. S. Ward. – Billingham: Rapra Technology Ltd., 2001. – 146 p.
3. Rahman M., Brazel C.S. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges // *Progress in Polymer Science*. – 2004. – Vol.29. – No. 12. – P.1223-1248.
4. Shea K.M. Pediatric exposure and potential toxicity of phthalate plasticizers // *Pediatrics*. – 2003. – Vol.111. – No. 6. – P.1467-1474.
5. A review of alternatives to di (2-ethylhexyl) phthalate-containing medical devices in the neonatal intensive care unit / Van Vliet E.D.S., Reitano E.M., Chhabra J.S. et al. // *Journal of Perinatology*. – 2011. – Vol.31. – No. 8. – P.551-560.
6. Hileman B. EU bans three phthalates from toys, restricts three more. // *Chemical & Engineering News Archives*. – 2005. – Vol.83. – No.28. – P.11.
7. *Phthalates and their alternatives: health and environmental concerns: technical briefing*. – Massachusetts: Lowell Center for Sustainable Production, 2011. – 24 p.
8. Lott S. Phthalate-free plasticizers in PVC. – Washington: Healthy Building network, 2014. – 26 p.
9. Rahman M., Brazel C. Ionic liquids: new generation stable plasticizers for poly (vinyl chloride) // *Polymer Degradation and Stability*. – 2006. – Vol.91. – No. 12. – P.3371-3382.
10. *Phosphonium-based ionic liquids as modifiers for biomedical grade poly(vinyl chloride)* / Dias A.M.A., Marceneiro S., Braga M.E.M. et al. // *Acta Biomaterialia*. – 2012. – Vol.8. – No. 3. – P.1366-1379.
11. *Dual functional ionic liquids as antimicrobials and plasticizers for medical grades PVCs* / Choi S.Y., Rodriguez H., Nimal Gunaratne H.Q. et al. // *RCS Advances*. – 2014. – Vol.4. – No. 17. – P.8567-8581.
12. *Fungal colonization and biodeterioration of plasticized polyvinyl chloride* / Webb J.S., Nixon M., Eastwood I.M. et al. // *Applied and Environmental Microbiology*. – 2000. – Vol.66. – P.3194-3200.
13. Sabev H.A., Handley P.S., Robson G.D. Fungal colonization of soil-buried plasticized polyvinyl chloride (pPVC) and the impact of incorporated biocides // *Microbiology*. – 2006. – Vol.152. – P.1731-1739.
14. *Antibiofilm activities of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids* / Carson L., Chau P.K., Earle M.J. et al. // *Green Chemistry*. – 2009. – Vol.11. – P.492-497.
15. *Antibacterial activity of imidazolium-based ionic liquids investigated by QSAR modeling and experimental studies* / Hodyna D., Kovalishyn V., Rogalsky S. et al. // *Chemical Biology and Drug Design*. – 2016. – Vol.88, No. 3. – P.422-433.

Надійшла до редакції 08.02.2018

PLASTICIZER FOR POLYVINYL CHLORIDE WITH ANTIMICROBIAL ACTIVITY BASED ON THE IONIC LIQUID 1,3-DIHEXYLIMIDAZOLIUM DIOCTYL SULFOSUCCINATE

S.P. Rogalsky ^a, V.V. Davydenko ^b, O.V. Dzhuzha ^a, O.P. Tarasyuk ^a, L.G. Lyoshina ^c, O.V. Bulko ^c, V.I. Parkhomenko ^a, O.A. Aksenovska ^a^a Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine^b Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine^c Institute of Cell Biology and Genetic Engineering of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

In this work, imidazolium ionic liquid was tested as a potential plasticizing and antimicrobial additive to polyvinyl chloride (PVC). The new hydrophobic liquid salt 1,3-dihexylimidazolium dioctyl sulfosuccinate ($C_6C_6IM-DOSS$) was synthesized. The composite PVC films containing 20, 30 and 40 wt.% of ionic liquid were prepared. According to thermal gravimetric analysis data, PVC/ $C_6C_6IM-DOSS$ composite is thermally stable to at least 190°C that indicates its availability for the processing by conventional methods. It was found by differential scanning calorimetry that the ionic liquid has a noticeable plasticizing effect on PVC, decreasing its glass transition temperature from 83.5°C to 44.8°C at the content of 20 wt.%. An increase in content of ionic liquid to 30% did not cause further changes of glass transition temperature. Thus, the results of differential scanning calorimetry indicated the availability of the ionic liquid as a secondary plasticizer for PVC. It was revealed that $C_6C_6IM-DOSS$ possesses excellent migration resistance that was about 1% after 42 days. The results of microbiological study showed high antibacterial activity of PVC films containing 3–4 wt.% of the ionic liquid against Gram-negative (*Escherichia coli*) and Gram-positive (*Bacillus subtilis*) bacteria.

Keywords: polyvinyl chloride; plasticizer; ionic liquid; antimicrobial activity; migration resistance.

REFERENCES

1. Berard M.T., Daniels C.A., Summers J.W., Wilkes C.E., *PVC handbook*. Hanser Publications, Cincinnati, 2005. 723 p.
2. Lambert B.J., Tang F.-W., Rogers W.J., *Polymers in medical applications*. Rapra Technology Ltd., 2001. 146 p.
3. Rahman M., Brazel C.S. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. *Progress in Polymer Science*, 2004, vol. 29, pp. 1223-1248.
4. Shea K.M. Pediatric exposure and potential toxicity of phthalate plasticizers. *Pediatrics*, 2003, vol. 111, pp. 1467-1474.
5. Van Vliet E.D.S., Reitano E.M., Chhabra J.S., Bergen G.P., Whyatt R.M. A review of alternatives to di (2-ethylhexyl) phthalate-containing medical devices in the neonatal intensive care unit. *Journal of Perinatology*, 2011, vol. 31, pp. 551-560.
6. Hileman B. EU bans three phthalates from toys, restricts three more. *Chemical & Engineering News Archive*, 2005, vol. 83, no. 28, pp. 11.
7. *Phthalates and their alternatives: health and environmental concerns*. Technical briefing. Lowell Center for Sustainable Production, University of Massachusetts Lowell, 2011.

8. Lott S., *Phthalate-free plasticizers in PVC*. Healthy Building Network, Washington, 2014.

9. Rahman M., Brazel C. Ionic liquids: new generation stable plasticizers for poly(vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability*, 2006, vol. 91, pp. 3371-3382.

10. Dias A.M.A., Marceneiro S., Braga M.E.M., Coelho J.F.J., Ferreira A.G.M., Simoes P.N., Veiga H.I.M., Tome L.C., Marrucho I.M., Esperanca J.M.S.S., Matias A.A., Duarte C.M.M., Rebelo L.P.N., de Sousa H.C. Phosphonium-based ionic liquids as modifiers for biomedical grade poly(vinyl chloride). *Acta Biomaterialia*, 2012, vol. 8, pp. 1366-1379.

11. Choi S.Y., Rodriguez H., Nimal Gunaratne H.Q., Puga A.V., Gilpin D., McGrath S., Vyle J.S., Tunney M.M., Rogers R.D., McNally T. Dual functional ionic liquids as antimicrobials and plasticizers for medical grades PVCs. *RCS Advances*, 2014, vol. 4, pp. 8567-8581.

12. Webb J.S., Nixon M., Eastwood I.M., Greenhalgh M., Robson G.D., Handley P.S. Fungal colonization and biodeterioration of plasticized polyvinyl chloride. *Applied and Environmental Microbiology*, 2000, vol. 66, pp. 3194-3200.

13. Sabev H.A., Handley P.S., Robson G.D. Fungal colonization of soil-buried plasticized polyvinyl chloride (pPVC) and the impact of incorporated biocides. *Microbiology*, 2006, vol. 152, pp. 1731-1739.

14. Carson L., Chau P.K., Earle M.J., Gilea M.A., Gilmore B.F., Gorman S.P., McCann M.T., Seddon K.R. Antibiofilm activities of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids. *Green Chemistry*, 2009, vol. 11, pp. 492-497.

15. Hodyna D., Kovalishyn V., Rogalsky S., Blagodatnyi V., Petko K., Metelytsia L. Antibacterial activity of imidazolium-based ionic liquids investigated by QSAR modeling and experimental studies. *Chemical Biology & Drug Design*, 2016, vol. 88, pp. 422-433.