

Дизайн поверхности природных и синтетических полимеров с целью придания антимикробных и душистых свойств

ЕЛЕНА РОДЛОВСКАЯ
 д.х.н., старший научный сотрудник

БОРИС ИЗМАЙЛОВ
 д.х.н., ведущий научный сотрудник

ВАЛЕРИЙ ВАСНЕВ
 д.х.н., зав. лабораторией Гетероцепных полимеров ИНЭОС РАН

ОЛЕГ БАРАНОВ
 к.х.н., научный сотрудник

Кремнийорганические полимеры и олигомеры (силиконы) – соединения, содержащие атомы кремния, углерода и других элементов в составе элементарного звена макромолекулы. Своеобразие химического строения таких полимеров обуславливает их уникальные свойства. Кремнийорганические полимеры и олигомеры обладают рядом ценных свойств:

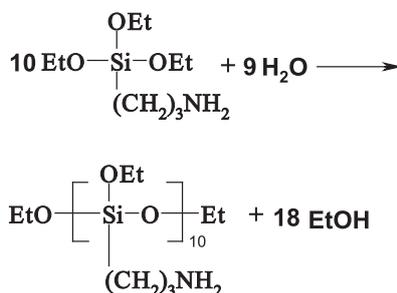
- ▶ способностью увеличивать или уменьшать адгезию;
- ▶ придавать гидрофобность;
- ▶ работать и сохранять свойства при экстремальных и быстроменяющихся температурах или повышенной влажности;
- ▶ диэлектрическими свойствами;
- ▶ биоинертностью, химической инертностью;
- ▶ эластичностью, долговечностью, экологичностью [1, 2].

Традиционная химическая модификация синтетических и природных полимеров в целях направленного изменения их свойств, как правило, заключается во введении различных соединений в структуру макромолекул или в массу полимера [2].

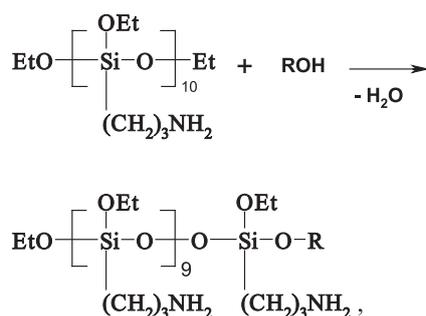
Целью работы нашей лаборатории Гетероцепных полимеров ИНЭОС РАН является разработка нового подхода химической модификации природных и синтетических полимеров, а именно введение модификаторов не в массу, а на поверхность полимеров.

На первой стадии проводится простой синтез олигомера дека (3-аминопропил) додекаэтоксидекасилоксана методом гидролитической поликонденсации из коммерчески

доступного кремнийорганического мономера АГМ-9 по следующей схеме [3]:



Далее с данным олигомером можно делать прививку различных функциональных соединений, например, душистых спиртов, парабенов, с целью придания душистых и антимикробных свойств. На данном этапе важно, чтобы у модифицирующего агента присутствовали химические функциональные группы, в нашем случае ОН-группы, которые способны взаимодействовать с этоксилом, по схеме:



где R – остаток душистого спирта либо парабена.

Затем последовательной импрегнацией и термическим закреплением получаем душистый антимикробный материал. Можно использовать практически любой химически активный природный или синтетический полимер: вязкую, шерстяную, хлопчатобумажную и другие ткани, можно использовать шерсть, стекло, бумагу и множество других материалов, главное, чтобы они на своей поверхности содержали функциональные группы. К примеру, пропитку вязкого материала мы проводили методом смачивания 1–2-процентным спиртовым раствором синтезированных олигомеров. Далее подсушивали образцы тканей в течение 3 мин. при комнатной температуре на воздухе и закрепляли нанесенный антимикробный силоксановый слой термообработкой при 140 °С в течение 20 мин. (время одного цикла запекания). Процесс вели до достижения 3-процентного привеса массы образцов ткани.

Полученные модифицированные душистыми спиртами материалы можно использовать в качестве влажных салфеток, душистого постельного белья, но основное их предназначение в качестве промышленных фильтров для воды, чтобы не было образования плесени. Также их можно применять для реставрации картин и многого другого. В табл. 1 представлены основные запахи, которые выделяют модифицированные волокна ткани.

Особенно примечательно, что сила запаха со временем только возрастает, так как происходит гидролиз душистого покрытия на материале под действием влажных стирок и свето-погоды.

Таблица 1. Запахи, выделяемые модифицированной вискозной тканью

№	Остаток R спирта на модифицированной ткани	Ароматный запах
1	β-Фенилэтиловый	Розы
2	Коричный	Гиацинта
3	Тимол	Чебреца (тимьяна)
4	Ванилаль	Ванили
5	Салициловый альдегид	Горького миндаля
6	Эвгенол	Гвоздики
7	Сантанол	Санталовый
8	Санталидол	Санталовый
9	Ментол	Мятный

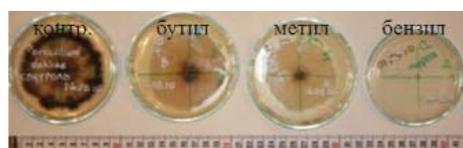


Рисунок 1. Фунгицидная активность антимикробных олигомеров в среде «голодного» агара: контр. – контрольный образец; бутил – кремнийорганический олигомер, модифицированный бутилпарабеном; метил – кремнийорганический олигомер, модифицированный метилпарабеном; бензил – кремнийорганический олигомер, модифицированный бензилпарабеном

Фунгицидную активность парабен-содержащих силоксановых олигомеров мы определяли по радиальному росту грибка *Verticillium dahliae* на питательной среде. Для этого в чашках Петри приготавливали контрольный образец (агар, не содержащий противомикробных препаратов); остальные чашки Петри были заполнены агаром, содержащим синтезированные силоксаны в концентрации 1000 ppm. Далее проводили инокулирование грибка в питательную среду. Все операции проводились при комнатной температуре в боксе, предварительно простерилизованном и обработанном УФ-светом. Для исключения ошибки эксперимента при-

готавливалось по 5 контрольных образцов, а также по 5 питательных сред с каждым видом олигомера. Наблюдения велись в течение 35–40 дней. По результатам проведенных исследований были получены зависимости радиального роста *Verticillium dahliae* от времени в присутствии антимикробных силоксановых препаратов и без них, результаты представлены на рис. 1

Из рис. 1 видно, что все три синтезированных антимикробных олигомера практически полностью прекращают рост грибка, то есть обладают ярко-выраженными фунгицидными свойствами.

В табл. 2 представлены результаты испытаний синтезированного антимикробного олигомера с пара-бутилпарабеном.

Как видно из табл. 2, наименее активный образец из представленных кремнийорганических олигомеров обладает ярко выраженной антимикробной активностью, следовательно, остальные образцы не уступают ему.

На рис. 2 представлены микрофотографии вискозных волокон и поверхности исходной ткани, модифицированного волокна бутилпарабеном до и после стирки по ГОСТ Р ИСО 6330-2014 «Материалы текстильные. Процедуры домашней стирки и сушки, применяемые для испытаний».

Из полученных фотографий можно заключить, что обработка вискозной ткани кремнийорганическим препаратом и парабенсодержащим конъюгатом не приводит к склеиванию элементарных волокон ткани, и конъюгат прочно закрепляется.

Таким образом, в данной работе показана технология химической модификации волокон и тканей, послойной сборкой силоксанового покрытия с модифицирующими душистыми и антимикробными добавками, которые прочно закрепляются, например, на поверхности вискозной ткани. ■

Таблица 2. Результаты испытания антимикробного олигомера на рост тест-культур на живой среде Чапека, проведенного по ГОСТ 9.060-75

	Концентрация, %	<i>Aspergillus niger</i>		<i>Penicillium Chrysogenum</i>		<i>Ulocladium ilicis Thom</i>	
	0,1	0	0	0	0	0	0
	0,01	1	1	1	1	2	2
Контрольный образец	0	5	5	5	5	5	5

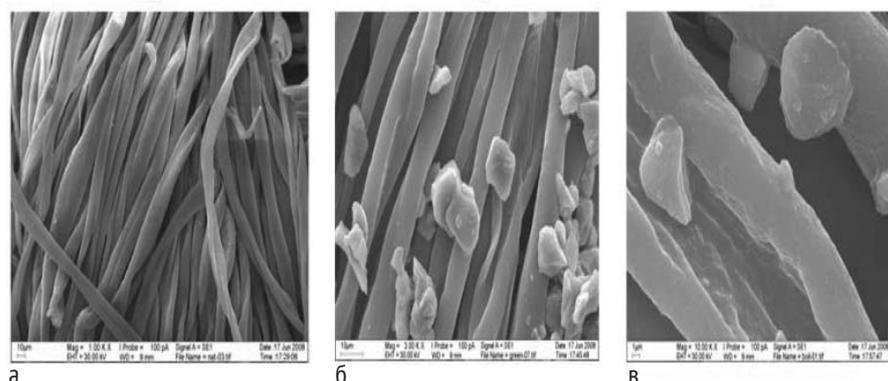


Рисунок 2. Микрофотографии вискозных волокон: а – до модификации силиконами; б – после модификации; в – модифицированные после 20 стирок по ГОСТ Р ИСО 6330-2014



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гусейнова С.Н., Мовсумзаде Н.Ч. Кремнийорганика – начало и основа элементоорганики // История и педагогика естествознания. – 2016. – № 4. – С. 64–72.
2. Семчиков Ю., Жильцов С., Зайцев С. Введение в химию полимеров. – М.: Лань, 2014. – 224 с.
3. Родловская Е.Н., Измайлов Б.А., Васнев В.А., Комарова Л.И. и др. Фотохромные фульгимидсодержащие силиконы, иммобилизованные на поверхности полиарилата // Высокомолек. соед. – 2011. – Сер.Б. – Т.53. – № 6. – С. 988–994.