

Получение и исследование антибактериальных композиционных материалов на основе АБС и олигоэтиленового эфира салициловой кислоты

Н. Ш. Расулзаде, Л. Ш. Аббасова, Б. А. Мамедов,
П. З. Мурадов, К. Ф. Бахшалиева

Для придания антибактериальных свойств композиционным материалам на основе акрилонитрил-бутадиен-стирола в качестве добавки был использован олигоэтиленовый эфир салициловой кислоты в количестве 0,5 – 1,0 масс. %. Было обнаружено, что добавки практически не оказывают влияния на физико-механические свойства композиционных материалов, но приводят к относительному улучшению теплофизических показателей и появлению антибактериальных свойств. Изучены антибактериальные свойства и определены возможности применения полученных композиционных материалов. В качестве тест-культуры использовали такие микромицеты, как *Aspergillus niger*, *A.ochraseus*, *Penicillium cuclopium*, *Cladosporium herbarium*, *Fusarium moniliforme* и *F.oxysporium*. Установлено, что исследуемые композиционные материалы обладают как бактерицидными, так и фунгицидными свойствами. Фунгицидные свойства полученных новых антибактериальных композиционных материалов позволяют использовать их в производстве изделий, устойчивых к грибковому влиянию.

Ключевые слова: олигоэтиленовый эфир салициловой кислоты, акрилонитрил-бутадиен-стирольные сополимеры, антибактериальные полимерные добавки, композиционные материалы, *Aspergillus niger*, *A.ochraseus*, *Penicillium cuclopium*, *Cladosporium herbarium*, *Fusarium moniliforme* и *F.oxysporium*.

DOI: 10.30791/1028-978X-2020-8-59-64

Введение

Во многих развитых странах наличие антибактериальных свойств у полимерных материалов и их безвредность для человеческого организма является одним из важнейших условий использования их в медицине, пищевой промышленности и в быту. Одной из наиболее широко применяемых технологий получения антимикробных полимерных материалов является использование природных и синтетических противомикробных добавок при обработке полимерных композиционных материалов (КМ) [1].

Следует отметить, что смывание добавок в течение короткого периода времени с поверхности антибактериальных композиционных материалов, полученных при использовании низкомолекулярных добавок, снижает срок их эксплуатации, а

также оказывает негативное влияние на другие свойства этих материалов [2].

В настоящее время антибактериальные полимеры и олигомеры используют при разработке антибактериальных полимер-полимерных композиций для продления срока службы полученных материалов и изделий на их основе. Антибактериальные добавки, в том числе полимеры, представляют собой соединения, которые обычно содержат структурные фрагменты, включающие атомы азота, серы, галогенов, карбоксильные и гидроксильные группы [3].

В ряде исследований представлена информация об олигомерах и полимерах, содержащих в составе биологически активные салициловые фрагменты, и о получении на их основе антибактериальных композиционных материалов [4 – 7].

Цель данной работы — исследование олигоэтиленовых эфиров салициловой кислоты в каче-

стве биологически активных полимерных добавок для получения антибактериальных КМ на основе сополимера акрилонитрил-бутадиен-стирола (АБС).

Экспериментальная часть

Исходные вещества: олигоэтиленовый эфир салициловой кислоты (ОЭЭСК) (температура плавления $T_{пл} = 70$ °С, молекулярная масса $M_n = 600 - 700$); АБС-композиционный (далее АБС-КМ) — материал с температурой вязкотекучести 180 °С, содержащий 30 % сополимера АБС (акрилонитрил-бутадиен-стирол) марки ABS 2802-30 и 70 % минерала кальцит ($CaCO_3$).

Для исследований были подготовлены следующие КМ:

- КМ₁ — АБС-КМ;
- КМ₂ — АБС-КМ + ОЭЭСК (0,5 масс. %);
- КМ₃ — АБС-КМ + ОЭЭСК (0,7 масс. %);
- КМ₄ — АБС-КМ + ОЭЭСК (0,8 масс. %);
- КМ₅ — АБС-КМ + ОЭЭСК (1,0 масс. %).

Для приготовления композиционных материалов акрилонитрил-бутадиен-стирол и олигоэтиленовый эфир салициловой кислоты пропускают через экструдер при 170 °С. Затем полученную смесь вдавливает в стандартную доску под давлением 15 МПа.

Определение показателя текучести расплава полученных композиций проводили на реометре CEAST MF50 (INSTRON, Италия) при температуре 190 °С и нагрузке 5 кг в соответствии с ГОСТ 11645-73.

Теплофизические анализы (дифференциально-термический анализ (ДТА), термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциальная термогравиметрия (ДТГ)) антибактериального АБС-КМ были выполнены на дериватографе “Паулик – Паулик – Эрдеи” Q-1500D. Масса образца составляла 100 мг,

чувствительность канала — TG-100, DTA-250MV, DTG-1mV, T/V-500/5, скорость нагрева воздушного потока — 5 °С/мин, стандарт L-Al₂O₃ [8].

Антимикробный эффект полученных образцов композиций (КМ₁, КМ₂, КМ₃, КМ₄, КМ₅) изучали методом диск-диффузии [9]. В качестве тест-культур использовали такие микроорганизмы, как *Aspergillus niger*, *A.ochraseus*, *Penicillium cuclopium*, *Cladosporium herbarium*, *Fusarium moniliforme* и *F.oxysporium*.

Разрушающее напряжение и относительное удлинение определяли в соответствии с ГОСТ 11262-80 на разрывной машине WPM, VEB, Thuringer industrierwerk, Rauenstein R-40, ТУР-2092.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что при введении 0,5 – 1,0 масс. % ОЭЭСК в состав КМ на основе АБС их физико-механические свойства изменяются незначительно. Результаты исследований представлены в табл. 1.

Однако, следует отметить, что значение показателя текучести КМ содержащих 0,5 – 1,0 % ОЭЭСК, выше по сравнению с исходным АБС, и значение этого параметра увеличивается пропорционально увеличению антибактериальных добавок, тогда как в других физических параметрах существенных изменений не наблюдается (рис. 1).

Были исследованы теплофизические свойства полученных КМ (табл. 2).

Экспериментальные результаты, представленные в табл. 2, показывают, что небольшое количество ОЭЭСК в композициях на основе АБС улучшает теплофизические свойства конечного материала и с увеличением количества ОЭЭСК в КМ прослеживается тенденция к увеличению времени полураспада образцов $\tau_{1/2}$, а также параметров $T_{10\%}$, $T_{20\%}$ и $T_{50\%}$ при термодеструкции образцов, что связано с наличием фенольной гидроксильной

Таблица 1

Физико-механические показатели антибактериального КМ на основе АБС

Table 1

Physico-mechanical properties of antibacterial CM based on ABS

Образцы	Состав композиции	Относительное удлинение, %	Предел прочности при растяжении, МПа	Показатель текучести расплава (ИТР), г/10 мин
КМ ₁	АБС-КМ	40	37,63	1,413
КМ ₂	АБС-КМ + ОЭЭСК (0,5 %)	37	34,53	1,73
КМ ₃	АБС-КМ+ ОЭЭСК (0,7 %)	33	36,47	2,025
КМ ₄	АБС-КМ+ ОЭЭСК (0,8 %)	30	33,26	2,347
КМ ₅	АБС-КМ + ОЭЭСК (1,0 %)	27	30,13	2,664

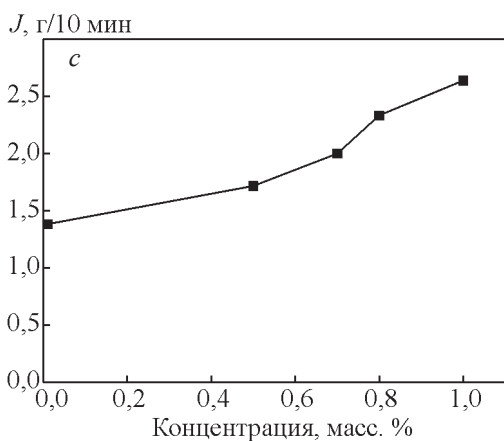
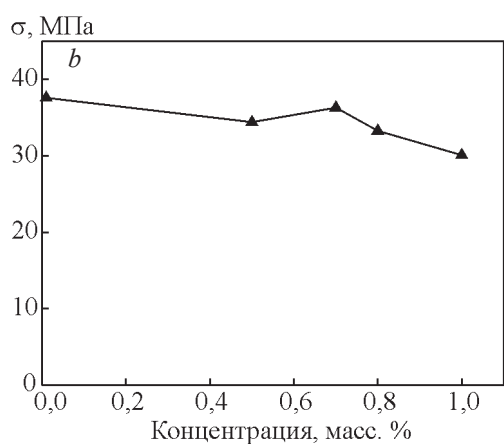
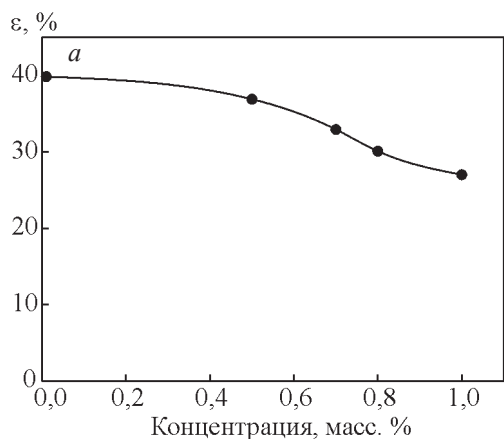


Рис. 1. Зависимости: *a* — относительного удлинения ϵ , *b* — разрушающего напряжения σ , *c* — показателя текучести расплава J , композитов АБС КМ + ОЭЭСК от концентрации (масс. %) ОЭЭСК.

Fig. 1. Dependence of: *a* — elongation ϵ , *b* — failure stress σ , *c* — creep value J of ABS CM + OEESA composites on concentration of OEESA (wt. %).

группы в молекуле эфира. Эта группа замедляет образование активных радикальных центров на

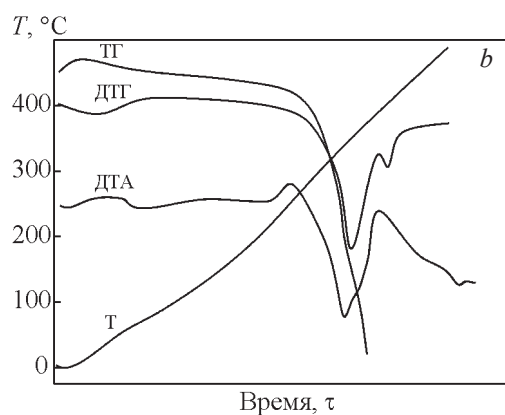
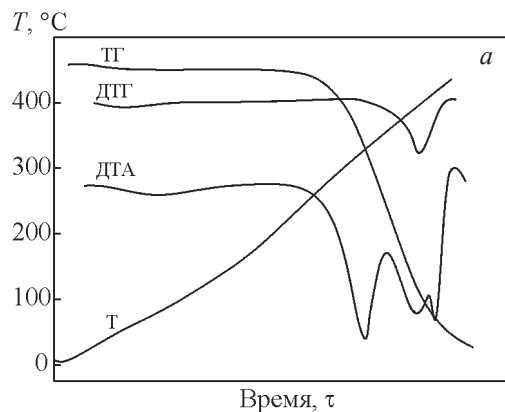


Рис. 2. Теплофизические свойства (ДТА, ТГА, ДТГ) образцов: *a* — КМ₁, *b* — КМ₅.

Fig. 2. DTA, TGA and DTG curves of: *a* — ABS CM, *b* — ABS CM + OEESA 1.0 %.

начальной стадии термоокисленной деструкции полимерной матрицы АБС, а затем — цепную реализацию процесса деструкции. Уменьшение интенсивности этих процессов является причиной деструкции при более высоких температурах. Кривые ДТА и ТГА, приведенные на рис. 2 для образцов КМ₁ и КМ₅ это подтверждают.

Были исследованы антибактериальные свойства полученных КМ и определены возможности их применения. В качестве тест-культур использовали такие микромицеты, как *Aspergillus niger*, *A.ochraseus*, *Penicillium cuclopium*, *Cladosporium herbarium*, *Fusarium moniliforme* и *F.oxysporium*. Выращивание грибов на поверхности исследуемого КМ проводили помещением его в питательную среду (агарированный солодовый сок) на 1 месяц.

После истечения времени (1 месяц) КМ были исследованы под микроскопом и сопоставлены с

Теплофизические свойства антибактериального АБС КМ

Table 2

Thermo-physical properties of antibacterial ABS CM

Образцы	Состав композиции	$T_{1/2}$, °C	$\tau_{1/2}$, мин	$T_{нач}$, °C	$T_{10\%}$, °C	$T_{20\%}$, °C	$T_{50\%}$, °C
КМ ₁	АБС-КМ	335	66	150	260	290	335
КМ ₂	АБС-КМ + ОЭЭСК (0,5 %)	340	64,3	185	279	300	365
КМ ₃	АБС-КМ + ОЭЭСК (0,7 %)	346	62	190	286	315	382
КМ ₄	АБС-КМ + ОЭЭСК (0,8 %)	351	61,5	210	292	328	395
КМ ₅	АБС-КМ + ОЭЭСК (1,0 %)	355	60	218	300	340	410

T — температура полураспада образцов, $T_{нач}$ — начальная температура деструкции; $\tau_{1/2}$ — период полураспада образцов; $T_{10\%}$, $T_{20\%}$, $T_{50\%}$ — температуры, соответствующие потере массы образцов 10, 20 и 50 %.

исходным состоянием. Было обнаружено, что ни в одном из исследованных КМ не происходит ни визуальных, ни микроскопических изменений. Этот факт можно рассматривать как показатель их устойчивости к грибкам.

Следовательно, изучение антибактериальных свойств композиционных материалов, полученных на основе олигоэтиленового эфира салициловой кислоты и АБС, позволяет сделать вывод о том, что данные материалы обладают бактерицидными и в то же время фунгицидными свойствами.

Выводы

Показано, что композиционные материалы, полученные на основе олигоэтиленового эфира салициловой кислоты и АБС обладают бактерицидными и фунгицидными свойствами.

Введение в состав композита ОЭЭСК практически не влияет на их физико-механические свойства, что позволяет применять эти КМ в определенных областях.

ОЭЭСК, благодаря своим структурным свойствам, замедляет цепные процессы при термо- и термоокислительной деструкции, показывает ингибирующий эффект и улучшает теплофизические параметры полученных КМ.

Литература

1. Shtilman M.I. Immobilization on Polymers. Urech; Tokyo: VSP, 1993, 496 p.
2. Афиногенов Г.Е., Панарин Е.Ф. Антимикробные полимеры. Санкт-Петербург: Гиппократ 1993, 261 с.
3. Штильман М.И., Tzatzarakis M., Lotter M.M., Tsakatsakis A.M. Полимерные фунгициды. Высокомолекулярные соединения, 1999, серия В, т. 8, с. 1363 – 1376.

4. Донцова Э.П., Жарненкова О.А., Снежко А.Г., Узденский А.В. Полимерные материалы с антимикробными свойствами. Пластик, 2014, № 1 – 2 (131), с. 30 – 35.
5. Донцова Э.П., Чеботарь А.М., Кутовой А.В., Марков Н.Г., Бомина О.В., Снежко А.Г., Кузнецова Л.С., Кулаев Г.В. Упаковка в виде пленочного материала для пищевых продуктов. Патент РФ №2136562, 10.10.1999.
6. Расулзаде Н.Ш., Сафарова Г.М. Синтез и исследование потенциальных биологически активных олигоалкиловых эфиров ацетилсалициловой кислоты. Евразийский Союз Ученых, 2017, № 5 (38), с. 76 – 79.
7. Rasulzadeh N.Sh., Safarova Q.M. The obtaining of potential antibacterial poly- ethylene composites and research of their properties. Proceedings of young scientists, 2016, no. 14, pp. 43 – 46.
8. Paulik F., Paulik J., Erdey L. Derivatography A complex method in thermal analysis. Talanta, 1966, no. 13, pp. 1405 – 1430.
9. Поздеев О.К. Медицинская микробиология. М.: Гэотар-медицина, 2010, 768 с.

References

1. Shtilman M.I. Immobilization on polymers. Urech, Tokyo, VSP, 1993, 496 p.
2. Afinogenov G.E., Panarin E.F. Antimikrobnye polimery [Antimicrobial polymers]. St-Petersburg, Gippokrat Publ., 1993, 261 p.
3. Shtilman M.I., Tzatzarakis M., Lotter M.M., Tsakatsakis A.M. Polimernye fungicidy [Polymer fungicides]. Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya B — Polymer Science, Series B, Ceramics and Composites, 1999, vol. 41, no. 8, pp.1363 – 1376.
4. Dontsova E.P., Zharnenkova O.A., Snezhko A.G., Uzdensky A.V. Polimernye materialy s antimikrobnymi svojstvami [Polymer materials with antimicrobial properties]. Plastiks — Plastic, 2014, vol. 131, no. 1 – 2, pp. 30 – 35.

5. Dontsova E.P., Chebotar A.M., Kutovoi A.V., Markov N.G., Bomina O.V., Snezhko A.G., Kuznetsova L.S., Kulaev G.V. *Upakovka v vide plenochного materiala dlja pishhevyyh produktov* [Packaging in the form of film material for food]. Patent No. 2136562, 10.10.1999.
6. Rasulzade N.Sh., Safarova G.M. Sintez i issledovanie potencial'nyh biologicheski aktivnyh oligoalkilovyh jefirov acetilsalicilovoj kisloty [Synthesis and study of potential biologically active oligoalkyl esters of acetylsalicylic acid]. *Evrazijskij Sojuz Uchenyyh* — *Eurasian Union of Scientists*, 2017, no. 5 (38), pp. 76 – 79.
7. Rasulzadeh N.Sh., Safarova Q.M. The obtaining of potential antibacterial poly-ethylene composites and research of their properties. *Proceedings of young scientists*, 2016, no. 14, pp. 43 – 46.
8. Paulik F., Paulik J., Erdey L. Derivatography A complex method in thermal analysis. *Talanta*, 1966, no. 13, pp. 1405 – 1430.
9. Pozdeev O.K. *Medicinskaja mikrobiologija* [Medical Microbiology]. Moscow, Gjeotat-medicina Publ., 2010, 768 p.

Статья поступила в редакцию — 13.11.2019 г.

после доработки — 9.12.2019 г.

принята к публикации — 10.12.2019 г.

Расулзаде Ниязи Шахид оглы — Институт полимерных материалов национальной Академии Наук Азербайджана (AZ 5004, г. Сумгайыт, ул. Самеда Вургуна, 124), доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки, специалист по получению макрономеров на основе полимерных материалов. E-mail: prof.niyazi@mail.ru.

Бахтияр Аждар оглы Мамедов — Институт полимерных материалов национальной Академии Наук Азербайджана (AZ 5004, г. Сумгайыт, ул. Самеда Вургуна, 124), доктор химических наук, профессор, член-корреспондент НАНА, директор Института Полимерных Материалов НАНА, специалист по макромолекулярным соединениям. E-mail: bazisaley@mail.ru.

Аббасова Лейла Шахиб — Институт полимерных материалов национальной Академии Наук Азербайджана (AZ 5004, г. Сумгайыт, ул. Самеда Вургуна, 124), научный сотрудник, диссертант. E-mail: leyla-abbasova-1982@mail.ru.

Мурадов Панах Зулфугар оглы — Институт микробиологии национальной Академии Наук Азербайджана (AZ1073, Республика Азербайджан, г. Баку, Микаил Мушфиг, 103), доктор биологических наук, профессор, член-корреспондент НАНА, зам. директора Института Микробиологии НАНА, специалист в области микробиологии. E-mail: trapanah@mail.ru

Бахшалиева Конул Фаррух кызы — Институт микробиологии национальной Академии Наук Азербайджана (AZ1073, Республика Азербайджан, г. Баку, Микаил Мушфиг, 103), доктор биологических наук, профессор Академии Наук Азербайджана, заведующая лабораторией микробиологической биотехнологии Института Микробиологии НАНА, специалист в области микробиология. E-mail: konul.baxsh@mail.ru.

Preparation and research of antibacterial composite materials based on ABS and oligoethylene ether of salicylic acid

N. Sh. Rasulzade, L. Sh. Abbasova, B. A. Mamedov, P. Z. Muradov, K. F. Bakhshalieva

To give antibacterial properties to ABS-based composite materials, oligoethylene ester of salicylic acid in an amount of 0.5 – 1.0 % was used as additive. It was found that additive practically do not affect the physicomechanical properties of composite materials, but lead to a relative improvement in thermophysical parameters and the appearance of antibacterial properties in them. The antibacterial properties were studied and the possibilities of application of the obtained composite materials were determined. Micromycetes such as *Aspergillus niger*, *A. ochraseus*, *Penicillium cuclopium*, *Cladosporium herbarium*, *Fusarium moniliforme* and *Foxysporium* were used as a test culture. It was found that the studied composite materials have both bactericidal and fungicidal properties. The fungicidal properties of the obtained new antibacterial composite materials allow their use in the manufacture of products resistant to fungal influence.

Keywords: salicylic acid oligoethylene ether, acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers, antibacterial polymer additives, composite materials, *Aspergillus niger*, *A. ochraseus*, *Penicillium cuclopium*, *Cladosporium herbarium*, *Fusarium moniliforme* and *Foxysporium*.

Rasulzade Niyazi Shahid oglu — Institute of Polymer Materials of the Azerbaijan National Academy of Sciences (AZ 5004, Sumgayit city, Samed Vurgun St., 124), Dr Sci (Chem), professor; Honored worker of science, specialist in the synthesis of macromonomers based on polymeric materials. E-mail: prof.niyazi@mail.ru.

Bakhtiyar Azhdar oglu Mammadov — Institute of Polymer Materials of the Azerbaijan National Academy of Sciences (AZ 5004, Sumgayit city, Samed Vurgun St., 124), Dr Sci (Chem), professor; corresponding member of the Azerbaijan national academy of sciences, director; specialist in macromolecular compounds. E-mail: bazisaley@mail.ru.

Abbasova Leila Shahib — Institute of Polymer Materials of the Azerbaijan National Academy of Sciences (AZ 5004, Sumgayit city, Samed Vurgun St., 124), researcher; graduate student. E-mail: leyla-abbasova-1982@mail.ru.

Muradov Panah Zulfugar oglu — Institute of Microbiology of the Azerbaijan National Academy of Sciences (AZ1073, Republic of Azerbaijan, Baku, Mikail Mushfig, 103), Dr Sci (Biolog), professor; corresponding member of the National academy of sciences of Azerbaijan, deputy director; specialist in the area of microbiology. E-mail: mpanah@mail.ru.

Bakhshaliev Konul Farrukh qizi — Institute of Microbiology of the Azerbaijan National Academy of Sciences (AZ1073, Republic of Azerbaijan, Baku, Mikail Mushfig 103), Dr Sci (Biolog), professor; specialist in the area of microbiology. E-mail: konul.baxsh@mail.ru.