

## ИЗУЧЕНИЕ АНТИМИКРОБНЫХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. Ю. Колоколова<sup>1</sup>, В. Т. Тарасюк<sup>1</sup>, М. Н. Курбанова<sup>1</sup>, А. А. Ильин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт технологии консервирования»

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Московский технологический университет»

Поступила в редакцию 16.04.2018 г.

**Аннотация.** Получены новые плёночные материалы на основе бутадиен-стирольного термоэластопласта (ДСТ) производства ОАО "Воронежсинтезкаучук" полученные из 10 % раствора в хлороформе и в циклогексане с модифицирующими добавками: полилактида, ионов серебра, теотропин (тетраметилендиэтилететрамина - ТМДЭТА), дистеарилдиметиламмонийхлорид (ДСДМАХ), оксид титана, оксид цезия (IV), оксид марганца (IV), оксид железа (III), оксид хрома (III), оксид никеля (II). Проведены исследования по изучению антимикробных свойств полученных полимерных материалов с модифицирующими добавками. В результате были созданы модифицированные пленочные материалы с различными антимикробными добавками. Полученные пленочные полимерные материалы изучались на эффективность антимикробной добавки в материалах. В качестве контроля эффективности антимикробной активности пленочных материалов был выбран – *Escherichiacoli* ATCC полученный из штамма ВКМ В 11419<sup>1</sup>. Исследования проведены путем нанесения на поверхность пленок условно-патогенной микрофлоры и определения остаточной микрофлоры по истечении 20 минут контакта. Эффективность антибактериальных покрытий определяли методом смыва бактериальной суспензии с поверхности модифицированного полимерного материала. Результаты исследований показали, что увеличение добавки – полилактида до 10 % способствует снижению эффективности воздействия на угнетение микрофлоры. Наиболее эффективными антимикробными свойствами обладают образцы на основе бутадиен-стирольного термоэластопласта с модификаторами в состав, которого входит –  $MnO_2$  (0.5 % по массе),  $Fe_2O_3$  (0.5 % по массе). Наиболее высокая степень эффективности воздействия на изучаемый микроорганизм будет проявлять оксиды в рядах металлов Tc, Re, Np, а так же Ru, Os, Pu. Исключив радиоактивные металлы, можно предположить, что в ряду оксидов металлов Os, Re, Ru при введении в пленочный материал будет отмечаться наиболее высокая степень эффективности воздействия на изучаемый микроорганизм.

При исследовании пленочных материалов с модификатором дистеарилдиметиламмония хлорида и тетраметилендиэтилететрамина наиболее эффективными антимикробными свойствами обладают образцы с модификаторами тетраметилендиэтилететрамина с концентрацией 0.5 % по массе, чем нежели с концентрацией 1.0 % по массе.

**Ключевые слова:** бутадиен-стирольный термоэластопласт, антимикробные пленки, дистерилдиметиламмоний хлорид, полилактид, оксид металла, антибактериальные покрытия

Полимерная упаковка является в настоящий момент неотъемлемой частью нашей жизни. Благодаря современным технологиям пленки приобретают новые свойства. Особый интерес вызывают многослойные пленки, поскольку на их основе можно создать материалы с заданными барьерными и оптическими свойствами. Современные технологии многослойной мультипликации позволяют изготовить пленки с числом слоев от нескольких тысяч и толщиной отдельных состав-

ляющих слоев менее десятка нанометров [1-3]. Особенно широко эти пленочные материалы применяются для увеличения сроков хранения продуктов питания.

На любой стадии технологического процесса, в том числе в ходе упаковки и хранения продуктов питания, основная причина порчи является присутствие посторонних микроорганизмов [4-5]. Именно поэтому создание пленок, которые обладают защитными свойствами и способные обеспечить сохранность и безопасность готового продукта, вызовет особый интерес у производителей

© Колоколова А. Ю., Тарасюк В. Т., Курбанова М. Н., Ильин А. А., 2019

[6]. Одним из вариантов создания таких пленок возможно путем введения или нанесения специальных антимикробных добавок [7-15]. Именно поэтому нами была поставлена задача создать новые модифицированные полимерные материалы, которые будут обладать вышеперечисленными свойствами [16] на основе бутадиен-стирольного термоэластопласта, обладающий высокоэластическими свойствами, полученный совместно с Московским технологическим университетом (МИТХТ) [3].

Выбор бутадиен-стирольного термоэластопласта в качестве полимерной основы пленок обусловлен несколькими причинами. Это термопластичный эластомерный материал, который легко перерабатывается и подвергается модификации через растворы в органических растворителях и через расплав. Возможность переработки через раствор предполагает совмещение практически с любыми добавками без использования повышенных температур [17-19].

Большой интерес представляет использование неорганических модификаторов для создания антибактериальных полимерных материалов [20-22]. Известно, что бутадиен-стирольные термоэластопласты обладают средней устойчивостью к атмосферному старению вследствие относительно высокого содержания реакционно-способных двойных связей в макромолекулах. Исходя из этого, можно получить эластомерный материал с самоочищающейся поверхностью, т.е. материал, поверхностный слой которого в рабочей среде гидролизуетсся с образованием переходного полужидкого слоя, непригодного для прикрепления клеток [23, 12, 14, 25-31]. Для этого требуется подбор модификатора, вызывающего деструкцию поверхностного слоя термоэластопласта в водной среде с определенной скоростью. В качестве модификатора, вызывающего самоочищение поверхности, можно рассматривать и биоразлагаемый пластик в эластомерной матрице [32-33]. Целью данной работы является изучение влияния модификаторов в термоэластопласте на антимикробную активность пленочных материалов. Выбранные модификаторы могут обеспечить антимикробное воздействие как за счет прямого бактерицидного действия, так и за счет катализа деструкции пленки, препятствующей прикреплению клеток к поверхности материала. Последнее характерно для системы биоразлагаемый пластик+бактерицидный агент и для ряда оксидов металлов, обладающих каталитической активностью. В данной работе была поставлена задача сравнения антибактериального действия модифицированных пленок из термо-

эластопласта, для нахождения наиболее эффективных модификаторов. В дальнейшем для таких модификаторов предполагается изучение конкретного механизма антимикробного действия в пленочных материалах с подтверждением того, за счет чего именно происходит снижение колониеобразования: бактерицидный эффект, самоочищение поверхности или их комбинация.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Полимерные пленки получали методом залива из раствора. Навеску гранул полимера заливали органическим растворителем в количестве, необходимом для получения раствора с концентрацией 10% масс. Изготовление раствора термоэластопласта не требует каких-либо специальных технологических приемов, необходимо лишь периодическое ручное перемешивание. Аналогичным образом приготавливали раствор биоразлагаемого пластика.

В готовый раствор полимера вводили модификаторы по технологии, зависящей от типа модификатора. Раствор биоразлагаемого пластика, концентрат коллоидного серебра в заданном количестве пипеткой вводили в раствор термоэластопласта с последующим перемешиванием. Азотсодержащие антибактериальные агенты вводили путем помещения навески соответствующих веществ в раствор термоэластопласта с последующим перемешиванием до полного растворения кристаллов. Оксиды металлов и кремния вводили путем помещения навески в раствор термоэластопласта с последующей обработкой ультразвуком для распределения твердых частиц по объему раствора.

Пленки получали путем помещения растворов в чашки Петри в количестве, необходимом для получения пленки толщиной около 100 мкм, и оставляли до полного испарения растворителя. Во избежание повреждения при снятии пленки снимали с чашек под слоем дистиллированной воды.

В качестве контроля эффективности антимикробной активности пленочных материалов был выбран наиболее значимый санитарно-показательный микроорганизм в пищевой промышленности - *Escherichia coli* ATCC полученный из штамма ВКМ В 11419. Штаммы приобретены из официально признанной коллекции микроорганизмов ФГУП ГосНИИгенетика. Штаммы идентифицированы в соответствии с Bergey's Manual of Determinative Bacteriology, 9 edition, 1994, Williams & Wilkins, USA. Эта культура проявляет самую низкую среди энтеробактерий чувстви-

тельность к разного рода воздействиям, а поэтому считается важным тест-объектом для оценки санитарно-эпидемиологического состояния окружающей среды [34].

Эффективность антибактериальных покрытий определяли методом смыва бактериальной суспензии с поверхности модифицированного полимерного материала. Метод заключается в принудительном обсеменении поверхности пленочных материалов определённым количеством клеток культуры *E. coli* и определение эффективности угнетения начального количества микроорганизмов путем смыва оставшейся суспензии с поверхности пленок. Смыв с пленочного материала производили по истечении 20 минут с момента принудительного заражения. Исследования остаточной микрофлоры, находящейся на поверхности пленок проводили по ГОСТ 10444.15-94 [7, 35].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Были изготовлены полимерные материалы на основе двух типов пленок:

- ДСТ – пленки из бутадиен-стирольного термоэластопласта ДСТ-30Л-01 производства ОАО "Воронежсинтезкаучук", полученные из 10% раствора в хлороформе.

- ДСТЦ – пленки из бутадиен-стирольного термоэластопласта ДСТ-30Л-01 производства ОАО "Воронежсинтезкаучук", полученные из 10% раствора в циклогексане.

На основе ДСТ и ДСТЦ получали модифицированные пленочные материалы дополнительно с различным процентным содержанием антимикробных агентов, перечень полученных образцов представлен в таблице 1.

В исследуемых образцах изучали микробиологическую эффективность модифицированных полимерных пленочных материалов на основе бутадиен-стирольного термоэластопласта полученные результаты по антимикробной активности представлены в таблице 2.

Для расчета эффективности воздействия пленочных материалов на микрофлору, не зависимо от начальной степени принудительного заражения пленочного материала, введены коэффициенты, которые рассчитывали по формуле 1.

$$T_k = C - \left( \frac{F_n - F_k}{F_n} \right) \cdot C \quad (1)$$

где  $F_n$  – начальное количество микроорганизмов (log(КОЕ)/г);  $F_k$  – конечное количество микроорганизмов (log(КОЕ)/г);  $C$  – максимальный порог заражения пленочного материала log(КОЕ)/г.

Результаты микробиологических анализов с учётом коэффициента (1) представлены на рисунке 1.

Результаты исследований показали, что увеличение добавки – полилактида способствует снижению эффективности воздействия на микрофлору, однако, уменьшение концентрации улучшает антимикробную эффективность. Введение наносеребра в композиционный материал с поли-

Таблица 1

Перечень и химический состав исследуемых образцов.

№ п/п	Наименование пленочного материала	Состав пленочных материалов
1	Контроль	Начальная степень ингибирования пленочных материалов
2	ДСТ	ДСТ без модификаторов
3	ДСТ+5%PL+Ag	ДСТ + 5% масс. полилактида марки Nature Works LLC Ingeo Biopolymer 4032D и 0.5% наночастиц серебра марки AgБион-1
4	ДСТ+10%PL+Ag	ДСТ + 10% масс. полилактида марки Nature Works LLC Ingeo Biopolymer 4032D и 0.5% наночастиц серебра марки AgБион-1
5	ДСТ+5%PL	ДСТ + 5% масс. полилактида марки Nature Works LLC Ingeo Biopolymer 4032D
6	ДСТ+10%PL	ДСТ + 10 % масс. полилактида марки Nature Works LLC Ingeo Biopolymer 4032D
7	ДСТЦ+BC-120	ДСТЦ + 0.5 % масс. наноразмерного оксида кремния (IV) типа белая сажа, марки BC-120
8	ДСТЦ+TiO <sub>2</sub>	ДСТЦ + 0.5 % масс. оксида титана (IV)-пигмента
9	ДСТЦ+CeO <sub>2</sub>	ДСТЦ + 0.5 % масс. оксида церия (IV)
10	ДСТЦ+MnO <sub>2</sub>	ДСТЦ + 0.5 % масс. оксида марганца (IV)
11	ДСТЦ+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ДСТЦ + 0.5 % масс. красного оксида железа (III) (редоксайда)
12	ДСТЦ+Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ДСТЦ + 0.5 % масс. оксида хрома (III)
13	ДСТЦ+NiO	ДСТЦ + 0.5 % масс. оксида никеля (II)
14	ДСТЦ+HombifineN	ДСТЦ + 0.5 % масс. наноразмерного оксида титана (IV) марки Hombifine N
15	ДСТЦ+Degussa	ДСТЦ + 0.5 % масс. наноразмерного оксида титана (IV) марки Degussa P25
16	ДСТЦ-Ф 4,3	ДСТЦ + 1.0 % масс. тетраметилдиэтилететрамина (ТМДЭТА)
17	ДСТЦ-Ф 3,3	ДСТЦ + 1.0% масс. дистеарилдиметиламмония хлорида (ДСДМАХ)
18	ДСТЦ-Ф 2,3	ДСТЦ + 0.5 % масс. тетраметилдиэтилететрамина (ТМДЭТА)
19	ДСТЦ-Ф 1,3	ДСТЦ + 0.5 % масс. дистеарилдиметиламмония хлорида (ДСДМАХ)

лактидом в концентрациях от 5–10% не показал эффективность антимикробного воздействия

Таблица 2

Остаточное количество тест-культуры *E. coli* по истечению 20 минут контакта с поверхностью изучаемых модифицированных полимерных материалов

Наименование объекта	Количество жизнеспособных микроорганизмов Log (КОЕ±Δ)/г
Начальное количество микроорганизмов	5.52±0.09
ДСТ	4.87±0.07
ДСТ+5%PL+Ag	5.04±0.01
ДСТ+10%PL+Ag	5.42±0.1
ДСТ+5%PL	4.48±0.06
ДСТ+10%PL	4.82±0.03
ДСТЦ+BC-120	4.31±0.02
ДСТЦ+ TiO <sub>2</sub>	5.40±0.02
ДСТЦ+ CeO <sub>2</sub>	4.31±0.03
ДСТЦ+MnO <sub>2</sub>	4.14±0.01
ДСТЦ+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.21±0.08
ДСТЦ+Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.68±0.2
ДСТЦ+NiO	4.89±0.06
ДСТЦ+Hombifine N	4.20±0.04
ДСТЦ+Degussa	4.50±0.03
ДСТЦ-Ф 4,3	4.71±0.06
ДСТЦ-Ф 2,3	3.98±0.07
ДСТЦ-Ф 3,3	4.42±0.09
ДСТЦ-Ф 1,3	5.31±0.05

Сравнительный анализ модифицированных пленочных материалов с антимикробными добавками TiO<sub>2</sub> показал, что размер частиц существенно влияет на эффективность угнетения микрофлоры,

наночастицы с размером менее 100 нм TiO<sub>2</sub> более эффективны по сравнению с большим размером данных частиц от 100 нм и более (рисунок 1)

При введении антимикробной добавки ТМДЭТА с концентрациями от 0.5 (ДСТЦ-Ф 2,3) до 1% масс (ДСТЦ-Ф 2,3) (рисунок 1). Большую эффективность воздействия на изучаемый микроорганизм проявляется при 0.5 %, а при введении ДСДМАХ, наоборот, прослеживается противоположная зависимость: положительный результат достигается при 1% масс.

Использование в качестве антимикробных добавок оксидов различных металлов не целесообразно, однако, проанализировав в соответствии нахождения исследуемых металлов в периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева, было отмечено (рисунок 2), что имеется зависимость в ряду Ti→Cr→Mn←Fe←Ni, прослеживается увеличение эффективности у Mn, представляющего четвертый период периодической системы (группы переходных металлов).

В частности прослеживается увеличение эффективности воздействия в середине данного ряда, при переходе от четвертой (Ti) к седьмой (Mn) группе и, с другой стороны, от десятой (Ni) к восьмой (Fe) группе. При этом оксид марганца (IV) оказывает несколько более эффективное воздействие, чем оксид железа (III). Данная закономерность прослеживается и в периодах от полуметаллов к лантаноидам Si←Ti→Ce, таким об-

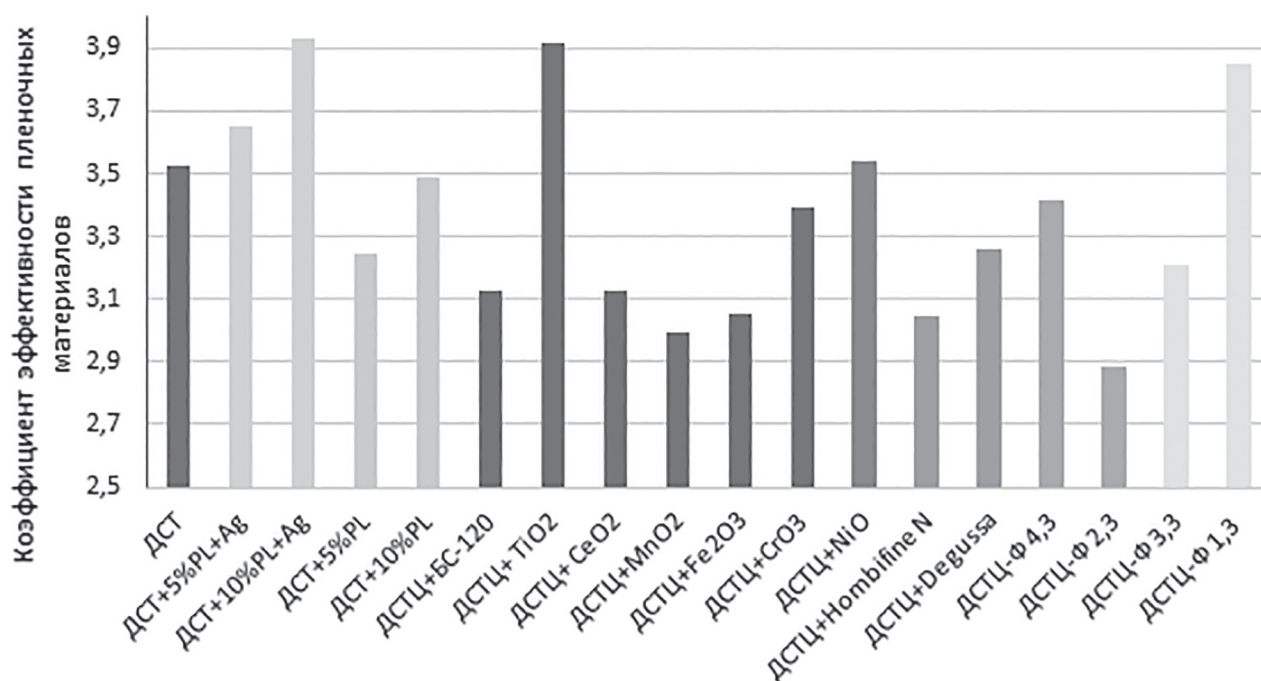


Рис. 1. Степень сопротивляемости модифицированных пленочных материалов к микробному заражению

Рис. 2. Схема антимикробной активности изученных оксидов на периодической системе элементов

разом, из полученных зависимостей (рисунок 1) можно сделать вывод, что наиболее высокая степень эффективности воздействия на изучаемый микроорганизм будет проявляться в рядах металлов Tc, Re, Np, а так же Ru, Os, Pu. Исключив радиоактивные металлы, можно предположить, что в ряду оксидов металлов Os, Re, Ru при введении в пленочный материал будет отмечаться наиболее высокая степень эффективности воздействия на изучаемый микроорганизм.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований были созданы и изучены модифицированные пленочные материалы с различными добавками. Результаты исследований показали, что наиболее эффективными антимикробными свойствами обладают образцы: пленки из бутадиен-стирольного термоэластопласта ДСТ-30Л-01 полученный из 10 % раствора в циклогексане с модификаторами: 0.5 % масс. оксида марганца (IV), 0.5 % масс. красного оксида железа (III) (редоксайда) и 0.5 % масс. тетраметилдиэтилентетрамина. В дальнейшем для данных систем предполагается углубленное изучение антимикробного действия для определения наиболее эффективных концентраций и токсического действия как самих агентов, так и продуктов деструкции пленки.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котомин С.В., Соллогуб К.П. // Инженерный журнал: наука и инновации. 2014. Вып. 5 (29), С. 8-17.
2. Miquelard-Garnire G., Guinault A., Fromonteil D., Delalande S., Sollogoud C. // Polymers. 2013. Vol 54, pp. 4290-4297.
3. Семкина А.А., Соловьева В.И., Федотова Д.Д., Курбанова М.Н., Грачева А.Ю., Люсовой Л.Р., Тарасюк В.Т., Ильин А.А. // РАН «Пищевые

системы: теория, методология, практика», сборник научных трудов XI международная научно-практическая конференция молодых учёных и специалистов отделения сельскохозяйственных наук, 1 ноября 2017 года, Москва, С. 268-274.

4. Siedenbiedel F., Tiller J.C. // Polymers. 2012. Vol. 4. Issue 1. pp. 46-71.

5. Bieser A.M.; Thomann Y. // Macromol. Biosci. 2011. Vol.11. Issue 1, pp. 111–121.

6. Методические рекомендации по организации микробиологического контроля на предприятиях цельномолочной и молочно-консервированной промышленности ГНУ ВНИМИ, 2009.

7. Розалёнок Т. А., Сидоров Ю. Ю. // Техника и технология пищевых производств. 2014 г. № 2, С. 130-134.

8. Samui A.B., Chavan J.G., Hande V.R // Progress in Organic Coatings, 2006. Vol. 57. Issue 4, pp. 301-306.

9. Мудрецова-Висс К.А., Кудряшова А.А., Дедюхина В.П. // “Микробиология, санитария и гигиена” Деловая литература, 2001, 338 с.

10. Ananda Kumar S., Sasikumar A. // Progress in Organic Coatings. 2010. Vol. 68. Issue 3, pp. 189-200.

11. Joyce T.J., Grigg H., Langton D.J., Nargol A.V.F. // Tribology International. 2011. Vol. 44. Issue 5, pp. 513–516.

12. De La Rosa, V.R. // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2014. Vol. 25. Issue 5, pp. 1211-1225.

13. Camail M., Humbert M., Margailan A., Vernet J.L. // Polymer. 1998. Vol. 39. Issue 25, pp. 6533-6539.

14. Li J., Liu Y., Jiang Z., Ma K., Ren X., Huang T.-S. // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2014. Vol. 53. Issue 33, pp. 13058-13064.

15. Yonehara Y., Yamashita H., Kawamura C., Itoh K. // Progress in Organic Coatings. 2001. Vol. 42. Issue 3-4, pp. 150-158.

16. Mirabedini S.M., Pazoki S., Esfandeh M., Mohseni M., Akbari Z. // Progress in Organic Coatings. 2006. Vol. 57. Issue 4, pp. 421-429.

17. Il'in A.A., Shibryaeva L.S., Makarov O.V., Lyusova L.R. // Polymer Sciences, Series D. 2017. Vol. 10. Issue 3, pp. 260-262.

18. Drobny, J.G. Handbook of thermoplastic elastomers, New York: William Andrew Inc., 2007, pp. 162-179, 425 p.

19. Дика. Дж. С. Технология резины: Рецептуростроение и испытания, СПб., Научные основы и технологии, 2010, 620 с.

20. Linsebigler A.L., Yates G. Lu. J.T. // *Chemical Reviews*. 1995. Issue 95, pp. 735–758.
21. Chen X., Mao S. // *Chemical Reviews*. 2007. Issue 107 (7), pp. 2891–2959.
22. Trovarelli A. // *Catalysis reviews*. 1996. Vol. 38. No. 4, pp. 439-521.
23. Tiller. J.C. // *Advances in Polymer Science*. 2010. Vol. 240, pp. 193-217.
24. Холден Д., Крихельдорф Х.Р., Куирк Р.П. Термоэластопласты. Пер. с англ., СПб., ЦОП, Профессия, 2011, 720 с.
25. Bakhshi H., Yeganeh, Yari A., Nezhad S.K. // *Journal of Materials Science*. 2014. Vol. 49. Issue 15, pp. 5365-5377.
26. Coma V., Freire V., A.J.D. // *Polysaccharides: Bioactivity and Biotechnology*. Springer International Publishing. 2015, pp. 1751-1803.
27. Yebra D.M., Kiil S., Weinell C.E. // *Progress in Organic Coatings*. 2006. Vol. 57. Issue 1, pp. 56-66.
28. Bennett R.F. Industrial manufacture and applications of tributyltin compounds. In: *Tributyltin: Case Study of an Environmental Contaminant*, editor S.J. de Mora, Cambridge University Press, 1996, 317 p.
29. Evans S.M., Nicholson G.J. // *The Science of the Total Environment*. 2000. Vol. 258. Issue 1-2, pp. 73-80.
30. Michel P., Averty B., Andral B., Chiffolleau J.F., Galgani F. // *Marine Pollution Bulletin*. 2001. Vol. 42. Issue 1, pp. 1128-1132.
31. Birchenough A.C., Barnes N., Evans S.M., Hinz H., Kronke I., Moss C. // *Marine Pollution Bulletin*. 2002. Vol. 44. Issue 6, pp. 534-543.
32. Chua P.H., Neoh K.G., Kang E.T., Wang W. // *Biomaterials*. 2008. Vol. 29. Issue 10, pp. 1412-1421.
33. Cadieux P., Watterson J.D., Denstedt J., Harbottle R.R., Puskas J., Howard J., Gan B.S. // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2003. Vol. 28. Issue 2-3, pp. 95-105.
34. ГОСТ 1044.15-94 “Продукты пищевые Методы определения количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов”.
35. Мудрецова-Висс К.А., Кудряшова А.А., Дедюхина В.П. Микробиология, санитария и гигиена, Деловая литература, 2001, 338 с.

*Всероссийский научно-исследовательский институт технологии консервирования*

*Колоколова А. Ю., кандидат технических наук  
E mail: aykolokolova@yandex.ru*

*Тарасюк В. Т., кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник отдела применения тары в консервной промышленности*

*E-mail: merkuri\_venera@list.ru*

*Курбанова М. Н., кандидат биологических наук*

*E-mail: sk5969@yandex.ru*

*Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет»*

*Ильин А. А., кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры Химии и технологии переработки эластомеров*

*E-mail: shpulovar@mail.ru*

*All-Russian Research Institute of Canning Technology*

*Kolokolova A. Yu., PhD.*

*E mail: aykolokolova@yandex.ru*

*Tarasjuk V. T., PhD., leading researcher, Department of packaging*

*E-mail: merkuri\_venera@list.ru*

*Kurbanova M. N. PhD.*

*E-mail: sk5969@yandex.ru*

*Institute of Fine Chemical Technologies, Russian Technological University*

*Il'in Andrey Aleksandrovich, Candidate of Technical Sciences, Senior Lecturer, department of Chemistry and Processing Technology of Elastomers*

*E-mail: shpulovar@mail.ru*

## STUDYING THE ANTIMICROBIAL STABILITY OF MODIFIED POLYMER MATERIALS

A.Yu. Kolokolova<sup>1</sup>, V.T. Tarasyuk<sup>1</sup>, M.N. Kurbanova<sup>1</sup>, A.A. Il'in<sup>2</sup>

<sup>1</sup> All-Russian Research Institute of Canning Technology

<sup>2</sup> Moscow Technological University (M.V. Lomonosov's Institute of Fine Chemical Technologies)

**Abstract.** New film materials based on butadiene-styrene thermoplastic elastomers with modifiers were obtained by casting from chloroform and cyclohexane solutions. Tetramethylenediethylenetetramine, distearyldimethylammonium chloride, colloidal silver, titanium oxide, cerium oxide (IV), manganese oxide (IV), iron oxide (III), chromium oxide (III), nickel oxide (II) were used as modifiers. Modified film materials with antimicrobial properties were created and studied on antimicrobial efficiency of the additives in this films. An *Escherichia coli* strain obtained from All-Russian collection of microorganisms 11419<sup>1</sup> were selected as microbial test culture for estimating antimicrobial activity of films. Antibacterial efficiency were determined by bacterial suspension run-off method. The results of the research showed that increasing of polylactide additive up to 10% reduces efficiency of microflora suppression. The most pronounced antimicrobial effect is provided by films with modifiers MnO<sub>2</sub> (0.5 % by weight), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5% by weight). Thus we expect that oxides of such metals as Tc, Re, Np and Ru, Os, should be most efficient by their antimicrobial properties. Excluding radioactive elements, one can expect Os, Re, Ru oxides as polymer film modifiers with highest degree of antimicrobial effectiveness.

By the research of film materials modified with distearyldimethylammonium chloride and tetramethylenediethylenetetramine, most effective antimicrobial properties showed by samples those contain 0.5 % wt. tetramethylenediethylenetetramine, nor 1 % wt.

**Keywords:** styrene-butadiene thermoplastic elastomer, antimicrobial films, distearyldimethylammonium chloride, polylactide, metal oxide, antibacterial coatings

### REFERENCES

1. Kotomin S.V., Sollogub K.P. *Inzhenerny zhurnal: nauka i innovacii*, 2014, Vol. 5 (29), pp. 8-17.
2. Miquelard-Garnire G., Guinault A., Fromenteil D., Delalande S., Sollogoud C. *Polymer*, 2013, Vol. 54, pp. 4290-4297. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0965545X15070056>.
3. Semkina A.A., Colov'eva V.I., Fedotova D.D., Kurbanova M.N., Gracheva A.Yu., Lyusovoj L.R., Tarasyuk V.T., Il'in A.A. «Pishchevye sistemy: teoriya, metodologiya, praktika», *Sbornik nauchnyh trudov XI mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferenciya molodyh uchyonyh i specialistov otdeleniya sel'skohozyajstvennyh nauk RAN*, 1 noyabrya 2017 goda, Moskva, pp. 268-274.
4. Siedenbiedel F., Tiller J.C. *Polymers*, 2012, Vol. 4, Issue 1, pp. 46-71. DOI: 10.3390/polym4010046.
5. Bieser A.M., Thomann Y. *Macromol. Biosci*, 2011, Vol. 11, Issue 1, pp. 111-121. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10856-013-5034-y>.
6. Metodicheskie rekomendacii po organizacii mikrobiologicheskogo kontrolya na predpriyatiyah cel'nomolochnoj i molochno-konservirovannoj promyshlennosti GNU VNIMI, 2009.
7. Rozalenok T.A., Sidorov Yu.Yu. *Tekhnika i tekhnologiya pishchevyh proizvodstv*, 2014, No. 2, p. 130-134.
8. Samui A.B., Chavan J.G., Hande V.R. "Study on film forming organo-copper polymer" *Progress in Organic Coatings*, 2006, Vol. 57, Issue 4, pp. 301-306. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2006.09.020.
9. Mudrecova-Viss K.A., Kudryashova A.A., Dedyuhina V.P. "Mikrobiologiya, sanitariya i gigiena" *Delovaya literatura*, 2001, 338 p.
10. Ananda Kumar S., Sasikumar A. *Progress in Organic Coatings*, 2010, Vol. 68, Issue 3, pp. 189-200. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11696-016-0054-y>.
11. Joyce T.J., Grigg H., Langton D.J., Nargol A.V.F. *Tribology International*, 2011, Vol. 44, Issue 5, pp. 513-516. DOI: 10.1016/j.triboint.2010.04.007.
12. De La Rosa, V.R. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2014, Vol. 25, Issue 5, pp. 1211-1225.
13. Camail M., Humbert M., Margailan A., Vernet J.L. *Polymer*, 1998, Vol. 39, Issue 25, pp. 6533-6539.
14. Li J., Liu Y., Jiang Z., Ma K., Ren X., Huang T.-S. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2014, Vol. 53, Issue 33, pp. 13058-13064.

15. Yonehara Y., Yamashita H., Kawamura C., Itoh K. *Progress in Organic Coatings*, 2001, Vol. 42, Issue 3-4, pp. 150-158.
16. Mirabedini S.M., Pazoki S., Esfandeh M., Mohseni M., Akbari Z. *Progress in Organic Coatings*, 2006, Vol. 57, Issue 4, pp. 421-429. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2006.10.001.
17. Il'in A.A., Shibryaeva L.S., Makarov O.V., Lyusova L.R. *Polymer Sciences, Series D*, 2017, Vol. 10, Issue 3, pp. 260-262. DOI: 10.1134/S1995421217030054.
18. Drobny, J.G. *Handbook of thermoplastic elastomers*, New York: William Andrew Inc., 2007, pp. 162-179, 425 p.
19. Dika. Dzh. S. *Tekhnologiya reziny: Recepturostroenie i ispytaniya*, SPb., Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2010, 620 p.
20. Linsebigler A.L., Yates G. Lu. J.T. *Chemical Reviews*, 1995, Issue 95, pp. 735-758.
21. Chen X., Mao S. S. *Chemical Reviews*, 2007, Issue 107 (7), pp. 2891-2959. DOI:10.1021/cr0500535.
22. Trovarelli A. *Catalysis reviews*, 1996, Vol. 38, No. 4, pp. 439-521.
23. Tiller J.C. *Advances in Polymer Science*, 2011, Vol. 240, pp. 193-217. DOI: 10.1007/12\_2010\_101.
24. Holden D., Krihel'dorf H.R., Kuirk R.P. *Termoelastoplasty. Per. s angl.*, SPb., COP «Professiya», 2011, 720 p.
25. Bakhshi, H. Yeganeh, Yari A., Nezhad S.K. *Journal of Materials Science*, 2014, Vol. 49, Issue 15, pp. 5365-5377. DOI: 10.1007/s10853-014-8244-x.
26. Coma V., Freire V., A.J.D. *Polysaccharides: Bioactivity and Biotechnology*. Springer International Publishing, 2015, pp. 1751-1803.
27. Yebra D.M., Kiil S., Weinell C.E. *Progress in Organic Coatings*, 2006, Vol. 57, Issue 1, pp. 56-66. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2006.06.003.
28. Bennett R.F. *Industrial manufacture and applications of tributyltin compounds*. In: *Tributyltin: Case Study of an Environmental Contaminant*, editor S.J. de Mora, Cambridge University Press, 1996, 317 p.
29. Evans S.M., Nicholson G.J. *The Science of the Total Environment*, 2000, Vol. 258, Issue 1-2, pp. 73-80.
30. Michel P., Averty B., Andral B., Chiffolleau J.F., Galgani F. *Marine Pollution Bulletin*, 2001, Vol. 42, Issue 1, pp. 1128-1132.
31. Birchenough A.C., Barnes N., Evans S.M., Hinz H., Kronke I., Moss C. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, Vol. 44, Issue 6, pp. 534-543.
32. Chua P.H., Neoh K.G., Kang E.T., Wang W. *Biomaterials*, 2008, Vol. 29, Issue 10, pp. 1412-1421. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2007.12.019.
33. Cadieux P., Watterson J.D., Denstedt J., Harbottle R.R., Puskas J., Howard J., Gan B.S. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2003, Vol. 28, Issue 2-3, pp. 95-105. DOI: 10.1016/S0927-7765(02)00147-9.
34. GOST 1044.15-94 "Продукты пishchevye Metody opredeleniya kolichestva mezofil'nyh aerobnyh i fakul'tativno-anaerobnyh mikroorganizmov".
35. Mudrecova-Viss K.A., Kudryashova A.A., Dedyuhina V.P. *Mikrobiologiya, sanitariya i gigiena, Delovaya literatura*, 2001, 338 p.