

Marta Tomaszewska<sup>1</sup>, Dariusz M. Bieliński<sup>1, 2</sup>

## Aktywność środków biobójczych w gumie. Cz. I. Nanosrebro

*Praca weryfikuje efektywność stosowania szeregu substancji biobójczych, dodanych do mieszanek gumowych z kauczuku naturalnego w celu uzyskania wulkanizatów odpornych na działanie bakterii i grzybów. W pierwszej części sprawdzono grzybobójcze właściwości gumy zawierającej nanosrebro w postaci zawiesiny krzemionki z n-Ag w glikolu etylenowym lub koloidalnego roztworu srebra w związkach parafin.*

*Modyfikacja objętościowa materiału za pomocą nanocząstek srebra nie spowodowała oczekiwanej poprawy odporności gumy na działanie grzybów. Najprawdopodobniej wynikało to, podobnie jak w przypadku bakterii, z faktu, że działanie cząstek nanosrebra wymaga bezpośredniego kontaktu z błoną komórkową mikroorganizmów.*

*Słowa kluczowe: guma, nanosrebro, modyfikacja objętościowa, grzybobójczość*

## Activity of biocidal agents in rubber. Part I. Nanosilver

*The paper verifies efficiency of some chemicals, known from their biocidal activity, introduced to mixes made of natural rubber, in order to protect them from action of bacteria and fungi. In the first part of this work fungicidal activity of rubber was checked for the rubber vulcanizates containing nanosilver in a form of suspension of silica containing n-Ag in ethylene glycol or colloid solution of silver in paraffin compounds.*

*Bulk modification of material with silver nanoparticles did not result in expected increase of rubber resistance to the action of fungi. The most likely also in this case, similar to bacteria the direct contact between silver particles and cell wall of microorganisms is required for their action to manifest itself.*

*Key words: rubber, nanosilver, bulk modification, fungicidal activity*

### I. Wprowadzenie

Bakterie, grzyby oraz inne mikroorganizmy stanowią integralną część naszego otoczenia. Są obecne zarówno na skórze ludzkiej, jak i na powierzchniach otaczających nas przedmiotów. Część z nich wywiera niekorzystne działanie na organizmy ludzi, zwierząt i roślin, powodując silne reakcje alergiczne oraz choroby zakaźne. Inne wykazują niszczące działanie wobec żywności, przedmiotów codziennego użytku, budynków itp. Zabezpieczanie tworzyw sztucznych przed korozją biologiczną, tzw. biodeterioracją, która wiąże się z utratą właściwości fizycznych materiałów wskutek oddziaływania czynników biologicznych [1], ma za zadanie przedłużenie ich trwałości z zachowaniem niezmiennych parametrów użytkowych.

#### I.1. Aspekt technologiczny

Technologia gumy narzuca szereg wymagań, którym powinna odpowiadać substancja biobójcza stosowana do modyfikacji wyrobów gumowych. Należą do nich przede wszystkim:

- zdolność do jednorodnego mieszania się z pozostałymi składnikami mieszanki gumowej,
- ograniczona reaktywność chemiczna wobec pozostałych składników mieszanki gumowej,
- brak wpływu na proces wulkanizacji mieszanki gumowej,

- mała lotność i duża stabilność termiczna,
- brak toksyczności w odniesieniu do ludzi i zwierząt,
- trwałość działania bakterio- i grzybobójczego w gotowych wyrobach gumowych, przejawiająca się m.in. w utrudnionym wymywaniu i odporności na działanie czynników atmosferycznych.

#### I.2. Wybrane środki biobójcze i mechanizm ich działania

Podczas „zasiedlania” kauczuków, mieszanek gumowych i ich wulkanizatów przez bakterie i grzyby dochodzi do:

- powierzchniowego porostania powierzchni materiałów przez drobnoustroje,
- wnikiwania drobnoustrojów w strukturę warstwy wierzchniej materiałów,
- oddziaływania metabolitów drobnoustrojów na kauczuk oraz pozostałe składniki mieszanki gumowej/gumy, prowadzącego nawet do rozkładu materiału.

<sup>1</sup> Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, OZ Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie, ul. Harcerska 30, 05-820 Piastów

<sup>2</sup> Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Instytut Technologii Polimerów i Barwników, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź

Substancje biobójcze chroniące wyroby gumowe przed działaniem drobnoustrojów powinny szybko niszczyć atakujące je mikroorganizmy, jak również ich zarodniki, a działanie ochronne powinno rozciągać się na cały czas życia wyrobów. Dopiero w połowie XX w. potwierdzono, że mikrobiologiczną odporność wulkanizatów kauczuku naturalnego i kauczuków syntetycznych silnie modyfikują stosowane w technologii gumy materiały i substancje pomocnicze. Dodatek substancji podatnej na atak mikroorganizmów (np. oleju i wosków parafinowych czy skrobi) sprawia, że wulkanizat łatwo poddaje się biodeterioracji. Natomiast dodatek substancji odpornej na działanie mikroorganizmów (np. sadzy, siarki i jej związków) wzmacnia odporność wulkanizatów na ich działanie.

### 1.2.1. Srebro i jego związki

Jednym z najdawniej znanych biocydów jest srebro i jego związki. Dzięki swym właściwościom biobójczym znalazły one zastosowanie w medycynie i farmacji. Pierwszym związkiem srebra stosowanym w leczeniu był azotan srebra, zwany lapisem. Stosowano go początkowo do leczenia ran, wysypek, owrzodzeń, a w późniejszym czasie do leczenia trądu, chorób wenerycznych i oparzeń [2]. Innym szeroko rozpowszechnionym środkiem leczniczym zawierającym srebro jest sól srebrowa sulfadiazyny; była ona wykorzystywana do leczenia ran podczas wojny [3]. Niedoskonałość tych preparatów wynika z toksycznego oddziaływania zawartych w nich anionów na tkanki organizmów wyższych. Nie stwierdzono natomiast ubocznego działania preparatów zawierających nanocząstki srebra metalicznego.

Nanosrebro wykazuje silną aktywność biochemiczną, dzięki czemu może oddziaływać z żywą materią organiczną, taką jak bakterie (np. *S. aureus*, *P. aeruginosa*, *E. coli*) [4 – 7], wirusy (np. HIV-1, HBV B) [6, 8] i grzyby (np. *C. albicans*, *P. aglomerata*, *Trichoderma*) [6, 9, 10].

Mechanizm działania srebra metalicznego związany jest z oddziaływaniem na grupy tiolowe enzymów oddechowych komórek bakterii. Srebro wiąże się z błoną i ścianą komórkową bakterii, hamując procesy oddychania [11, 12]. Natomiast jony srebra prawdopodobnie wnikają do wnętrza komórki bakterii i powodują przemianę DNA z formy wolnej do formy skondensowanej, niezdolnej do replikacji [13]. Niektórzy autorzy piszą również o wiązaniu się owych jonów z grupami tiolowymi, co prowadzi do dezaktywacji białek [5]. Nanosrebro wykazuje znakomite właściwości biobójcze nawet przy niewielkich stężeniach (kilkadziesiąt ppm), co jest następstwem dużej powierzchni kontaktu nanocząstek. Stwierdzono wpływ rozmiarów nanocząstek i ich kształtu na działanie na mikroorganizmy [5, 6, 13]. Bakterie gram-dodatnie są bardziej odporne na działanie srebra niż gram-ujemne, co wynika z ich odmiennej budowy. Dla przykładu, częściowe zahamowanie wzrostu gram-dodatniej bakterii *S. aureus* ma miejsce przy stężeniu srebra 100 µg/ml, podczas gdy podobny efekt dla gram-ujemnej bakterii *E. coli* można osiągnąć już przy stężeniu 5 µg/ml [5].

Celem naszych badań było sprawdzenie, czy i w jakim stopniu zawarte w gumie nanocząstki srebra wykazują działanie biobójcze na grzyby.

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Materiały

#### 2.1.1. Dodatki biobójcze

Do mieszanek gumowych wprowadzano następujące substancje:

- zawieszinę krzemionki z nanocząstkami srebra ( $\text{SiO}_2\text{-n-Ag}$ ) w glikolu etylenowym (50%/50% wagowych) o zawartości srebra 11,3% wag. (POCH S.A.),
- koloidalny roztwór srebra w związkach parafin o stężeniu 1000 ppm – Nanosilver-Hx 1000 (AMEPOX Sp. z o.o.).

#### 2.1.2. Skład i sporządzanie mieszanek gumowych

Mieszanki gumowe sporządzono na walcach laboratoryjnych, zgodnie z zaleceniami normy PN-C-04258-00:1983, przestrzegając powtarzalności złożonego cyklu mieszania. Próbkę do badań wulkanizowano w formie stalowej w temperaturze 150°C, w optymalnym czasie ( $t_{90}$ ), oznaczonym za pomocą wulkametry rotacyjnego WG-02 (Monsanto, Włochy) według PN-ISO 3417:1994.

W tabelach 1 i 2 przedstawiono receptury sporządzonych mieszanek gumowych, natomiast w tabelach 3 i 4 ich właściwości wulkametryczne. W badaniach zastosowano kauczuk naturalny (RSS) ze względu na jego małą odporność na działanie bakterii i grzybów [14, 15].

Oznaczenia mieszanek: B – napełnione kredą, C – napełnione sadzą, PB – bez kredy, PC – bez sadzy, P – bez napełniacza, S – z siarkowym zespołem sieciującym, N – z nadtlennym zespołem sieciującym; liczby oznaczają zawartość wagową nanosrebra na krzemionce.

### 2.2. Metody badań

#### 2.2.1. Gęstość usieciowania i struktura węzłów sieci

Strukturę węzłów sieci przestrzennej wulkanizatów oznaczono za pomocą pomiarów pęcznienia równowagowego próbek w rozpuszczalnikach tiolowo-aminyowych, selektywnie rozpuszczających siarczkowe węzły sieci przestrzennej [16]. Próbkę wulkanizatów o masie 0,2 – 0,3 g, wstępnie spęcznione w toluenie (24 h, temperatura pokojowa, bez dostępu światła), poddawano działaniu odczynnika redukującego. W celu redukcji węzłów polisulfidowych próbki umieszczano na 2,5 h w roztworze A (skład poniżej), bez dostępu światła.

Roztwór A (100 cm<sup>3</sup>):

- 3,76 cm<sup>3</sup> propano-2-tiolu,
- 3,96 cm<sup>3</sup> piperydiny,
- 92,28 cm<sup>3</sup> toluenu,
- 0,04 g TMQ (przeciwutleniacza bez nośnika).

Tabela 1. Skład mieszanek gumowych z dodatkiem nanosrebra, sieciowanych zespołem siarkowym  
Table 1. The composition of the rubber compounds containing nanosilver, crosslinked with sulfur system

Składnik	Skład mieszanek gumowych, cz. wag.							
	BS0	BS2,5	PBS0	PBS0,25	CS0	CS2,5	PCS0	PCS0,25
Kauczuk naturalny	100	100	100	100	100	100	100	100
TiO <sub>2</sub>	7,5	7,5	-	-	-	-	-	-
ZnO	2,2	2,2	2,2	2,2	5,0	5,0	5,0	5,0
Stearyna	1,1	1,1	1,1	1,1	2,0	2,0	2,0	2,0
Kreda	56	56	-	-	-	-	-	-
Sadza N 330	-	-	-	-	20	20	-	-
ZEPC	0,6	0,6	0,6	0,6	-	-	-	-
TMTD	0,35	0,35	0,35	0,35	-	-	-	-
CBS	-	-	-	-	2,0	2,0	2,0	2,0
DPG	-	-	-	-	0,5	0,5	0,5	0,5
Siarka	2,5	2,5	2,5	2,5	1,0	1,0	1,0	1,0
Wingstay L	0,7	0,7	-	-	1,5	1,5	-	-
4010A	-	-	-	-	1,0	1,0	-	-
Parafina	1,7	1,7	-	-	-	-	-	-
Wazelina tech.	-	-	-	-	2,0	2,0	-	-
Wosan G	-	-	-	-	3,0	3,0	-	-
Ag-SiO <sub>2</sub> /glikol etylen.	-	9,1	-	0,54	-	7,3	-	0,56

ZEPC – etylofenyloдитiokarbaminian cynku (Vulkacit P extra N), TMTD – disiarczek tetrametylotiuramu, CBS – N-cykloheksylo-2-benzotiazoliliosulfenamid, DPG – difenyloguanidyna, Wingstay L – butyloowany produkt reakcji *p*-krezolu i dicyklopentadienu, 4010A – N-izopropyllo-N'-fenylo-*p*-fenylenodiamina

Tabela 2. Skład mieszanek gumowych z dodatkiem nanosrebra, sieciowanych zespołem nadtlennokowym  
Table 2. The composition of the rubber compounds containing nanosilver, crosslinked with peroxide system

Składnik	Skład mieszanek gumowych, cz. wag.					
	BN0	BN2,5	CN0	CN2,5	PN0	PN0,25
Kauczuk naturalny	100	100	100	100	100	100
TiO <sub>2</sub>	7,5	7,5	-	-	-	-
Wingstay L	0,7	0,7	-	-	-	-
Parafina	1,7	1,7	-	-	-	-
Kreda	56	56	-	-	-	-
Sadza	-	-	20	20	-	-
BBPIB	6	6	6,0	6,0	6	6
TAIC	2	2	2,0	2,0	2	2
Wazelina tech.	-	-	2,0	2,0	-	-
Wosan G	-	-	3,0	3,0	-	-
Ag-SiO <sub>2</sub> /glikol etylen.	-	9,1	-	7,0	-	0,54

BBPIB – 1,4-di(t-butylperoksyizopropyl)benzen (Perkadox 14/40), TAIC – izocyjanuran triallilowy, aktywator (Perkalink 300)

Natomiast w celu redukcji węzłów di- i polisiarczkowych próbki poddawano działaniu roztworu B (24 h, temperatura pokojowa, bez dostępu światła).

Roztwór B (100 cm<sup>3</sup>):

- 24 cm<sup>3</sup> dodekano-1-tiolu,
- 76 cm<sup>3</sup> piperydyny,
- 0,4 g TMQ (przeciwutleniacza bez nośnika).

Po usunięciu odczynnika redukującego i wysuszeniu próbek do stałej masy, oznaczano gęstość usieciowania

wulkanizatów metodą pęcznienia równowagowego w toluenie, stosując wzór Flory'ego-Rehnera [17].

### 2.2.2. Zwilżalność

Oznaczenia zwilżalności wulkanizatów wykonano:

- metodą leżącej kropli, umieszczając na powierzchni badanej próbki krople dwukrotnie destylowanej wody o objętości ok. 2 µl i wykonując ich zdjęcia. Pomiarów kąta zwilżania dokonywano z obu stron kropli, z dokładnością ± 2°, wykorzystując oprogramowanie

Tabela 3. Charakterystyka wulkametryczna mieszanek gumowych z dodatkiem nanosrebra, sieciowanych zespółem siarkowym

Table 3. Cure characteristics of the rubber compounds containing nanosilver, crosslinked with sulfur system

Parametr	BS0	BS2,5	PBS0	PBS0,25	CS0	CS2,5	PCS0	PCS0,25
Temp., °C	150	150	150	150	150	150	150	150
M <sub>min</sub> , dNm	1,1	2,0	2,5	2,1	1,0	1,1	1,0	1,1
M <sub>max</sub> , dNm	64	66	57,2	59	49	43	49,5	53
t <sub>2</sub> , min:s	1:45	2:30	2:20	1:30	4:30	2:30	7:30	6:45
M <sub>t90</sub> , dNm	57,71	59,6	51,73	53,31	44,2	38,81	44,65	47,81
t <sub>90</sub> , min:s	2:50	2:30	3:30	2:50	6:30	4:00	10:15	9:00
Czas wulkanizacji, min:s	4:00	3:00	4:00	4:00	6:30	5:00	10:00	9:00

Tabela 4. Charakterystyka wulkametryczna mieszanek gumowych z dodatkiem nanosrebra, sieciowanych zespółem nadtlennkowym

Table 4. Cure characteristics of the rubber compounds containing nanosilver, crosslinked with peroxide system

Parametr	BN0	BN2,5	CN0	CN2,5	PN0	PN0,25
Temp., °C	150	150	150	150	150	150
M <sub>min</sub> , dNm	1,2	1,0	0,1	0,1	2,0	4
M <sub>max</sub> , dNm	54	49	49	46	38	45
t <sub>2</sub> , min:s	3:15	4	4:20	4:20	4	2:45
M <sub>t90</sub> , dNm	48,72	44,2	43,21	42,41	34,4	40,9
t <sub>90</sub> , min:s	34:40	34:40	33:00	31:00	3:30	34:00
Czas wulkanizacji, min	30	30	30	30	30	30
Lepkość wg Mooneya, ML1+4 (100°C)	6,8	3,3	5,5	3,5	6,0	14,0

mowanie do analizy obrazu MultiScan 8.0 (Computer Scanning System, Polska);

- metodą Wilhelmy'ego (tzw. metodą płytkową), za pomocą tensjometru K100 (Krüss, Niemcy) wyposażonego w oprogramowanie LabDesk 2.0. Płytkę wykonaną z badanego materiału była mocowana do układu wagowego. Stolik z cieczą pomiarową poruszał się w górę w kierunku wiszącej płytki. Zaraz po zarejestrowaniu kontaktu między cieczą a płytką rozpoczynał się pomiar siły, utrudniającej zanurzenie płytki w cieczy. Jako cieczy pomiarowej użyto wody o następujących parametrach energii powierzchni: energia całkowita  $\gamma_L = 72,8$  mN/m, składowa oddziaływań polarnych  $\gamma_L^p = 51,0$  mN/m i składowa oddziaływań dyspersyjnych  $\gamma_L^d = 21,8$  mN/m [18].

### 2.2.3. Morfologia powierzchni

Próbki oglądano przy powiększeniach 5-, 10- i 20-krotnym, pod mikroskopem Olympus BX40 wyposażonym w kamerę CCD i oprogramowanie do analizy obrazu MultiScan 8.0 (CSS, Polska).

### 2.2.4. Badania metodą spektroskopii w podczerwieni (FT-IR)

Powierzchnię wulkanizatów badano za pomocą spektrometru FT-IR Genesis II (Mattson, USA), na którym zamontowano przystawkę do tzw. całkowitego wewnętrznej odbicia (ATR), wyposażoną w kryształ ZnSe

(n = 2,4) lub Ge (n = 4,0). Widma o rozdzielczości 4 cm<sup>-1</sup> rejestrowano w zakresie liczby falowej 650 – 4000 cm<sup>-1</sup>.

### 2.2.5. Ocena grzybobójczości

Badania właściwości grzybobójczych przeprowadzono w Wojskowym Instytucie Chemii i Radiometrii w Warszawie. Próbki były badane na dwóch rodzajach podłoża: tzw. pełnym (z cukrem) i niepełnym (bez cukru). Podłoże niepełne stosuje się w celu ustalenia, czy badany materiał stanowi źródło pożywienia dla grzybów pleśniowych, natomiast podłoże pełne pozwala stwierdzić, czy badany materiał ulega działaniu grzybów pleśniowych w obecności innych źródeł pożywienia. Wszystkie próbki skażone były zawiesiną zarodników następujących gatunków grzybów pleśniowych: *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus*, *Aureobasidium pullulans*, *Paecilomyces variotti*, *Penicillium funiculosum*, *Penicillium ochro-chloron*, *Scopulariopsis brevicaulis*, *Trichoderma viride*, *Chaetomium globosum*. Skażone próbki poddano inkubacji w temperaturze 30 ± 1°C przez okres 28 dni. Wilgotność względna w komorze cieplarki była wyższa niż 90%. Oceny odporności badanych próbek na działanie wyżej wymienionych grzybów pleśniowych dokonano według pięciostopniowej skali dla podłoża z cukrem i trzystopniowej dla podłoża bez cukru (tab. 5).



Tabela 5. Ocena odporności badanych materiałów na działanie grzybów

Table 5. The evaluation of the resistance to fungi for the materials tested

A) podłoże z cukrem (the base with sugar)

Intensywność wzrostu	Ocena
0	Brak widocznego pod mikroskopem wzrostu grzybów na próbce
1	Wzrost niewidoczny nieuzbrojonym okiem, ale dobrze widoczny pod mikroskopem
2	Wzrost dostrzegalny nieuzbrojonym okiem, ale mniej niż 25% badanej powierzchni pokryte grzybem (słaby wzrost grzybów)
3	Wzrost dostrzegalny nieuzbrojonym okiem, pokrywający do 50% badanej powierzchni
4	Znaczny wzrost grzybów pokrywający więcej niż 50% badanej powierzchni
5	Intensywny wzrost, pokrywający całą badaną powierzchnię

B) podłoże bez cukru (the base without sugar)

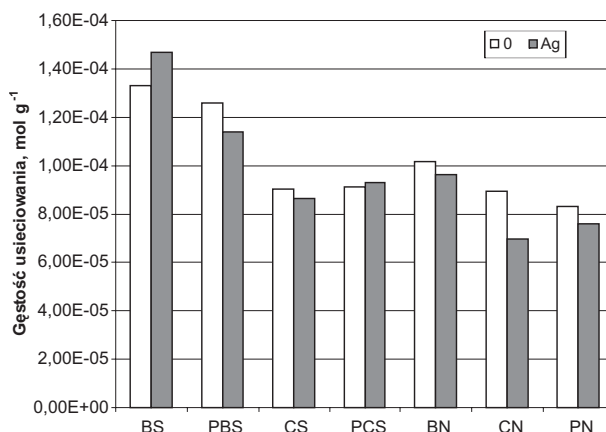
Intensywność wzrostu	Ocena
0	Brak widocznego pod mikroskopem wzrostu grzybów na próbce
1	Wzrost grzybów na próbce słabo widoczny nieuzbrojonym okiem, ale dobrze widoczny pod mikroskopem
2	Wzrost grzybów na próbce widoczny nieuzbrojonym okiem, ale mniej niż 25% powierzchni pokryte grzybem
3	Wzrost grzybów na próbce widoczny nieuzbrojonym okiem i ponad 25% powierzchni pokryte grzybem

### 3. Wyniki badań i dyskusja

Badane wulkanizaty kauczuku naturalnego niezawierające nanosrebra (oznaczone symbolem „0”) oraz z jego dodatkiem (oznaczone symbolem „Ag”) charakteryzowały się zbliżoną gęstością usieciowania, lecz różną strukturą węzłów sieci przestrzennej – rys. 1 i 2.

Gęstość usieciowania badanych wulkanizatów mieści się w granicach  $0,7-1,5 \times 10^{-4}$  mol  $g^{-1}$ . Dodatek nanosrebra ma niewielki wpływ na gęstość usieciowania wulkanizatów.

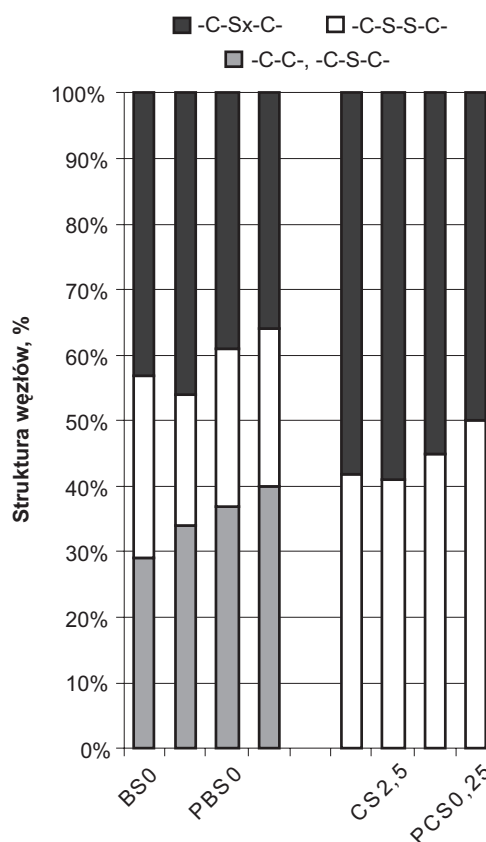
Dane literaturowe [19] potwierdzają, że próbki sieciowane zespołem siarkowym z disiarczkiem tetrametylotiuramu oraz ditiokarbaminianem (seria BS) charakteryzują się dużą ilością wiązań monosiarczkowych, natomiast sieciowane z dodatkiem difenyloguanidyny i sulfenamidu (seria CS) – przewagą wiązań polisiarczkowych – rys. 2.



Rys. 1. Wpływ dodatku nanosrebra na gęstość usieciowania wulkanizatów

Fig. 1. The influence of the addition of nanosilver on the crosslinking density of vulcanizates

Próbki CS i PCS (zawierające CBS i DPG) charakteryzują się przewagą węzłów polisiarczkowych nad disiarczkowymi, wiązań monosiarczkowych nie stwierdzono. Natomiast w próbkach serii BS i PBS (zawierających tiuram i ditiokarbaminian) występują w dużych



Rys. 2. Struktura węzłów sieci przestrzennej wulkanizatów usieciowanych za pomocą zespołów siarkowych

Fig. 2. Crosslinking structure for the vulcanizates cured with sulfur systems

ilościach krótkie wiązania C-C, mono- i disiarczkowe (C-C + C-S-C = 29 - 40%).

Zespół nadtlenkowy prowadzi do powstania wiązań -C-C-. Zmiany w strukturze węzłów sieci przestrzennej badanych wulkanizatów korelują ze zmianami wartości kątów zwilżania ich powierzchni wodą - tab. 6.

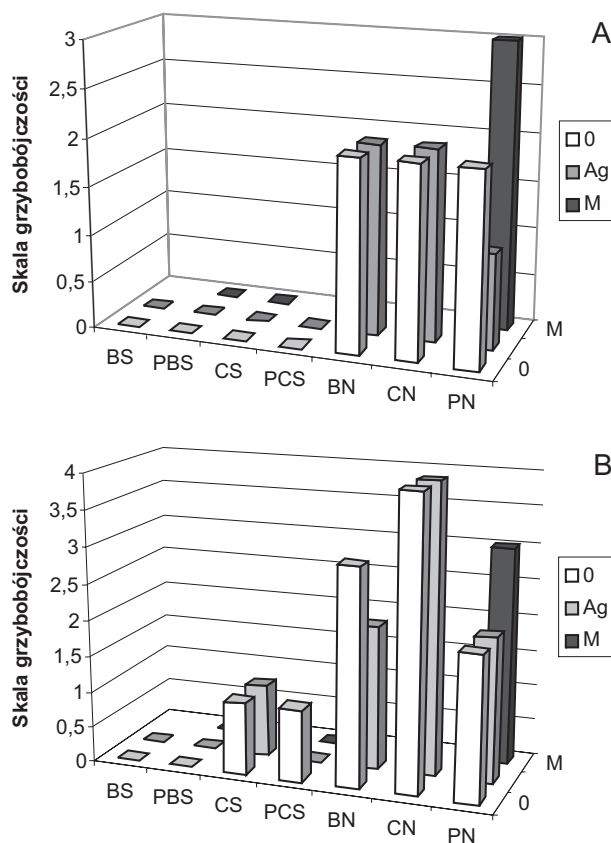
Tabela 6. Wpływ dodatku nanosrebra na zwilżalność badanych wulkanizatów wodą  
Table 6. The influence of nanosilver on the water-wettability of the vulcanizates studied

Próbka	Kąt zwilżania wodą, °
CS0	103
CS2,5	103
PCS0	95
PCS0,25	92
BS0	106
BS2,5	105
PBS0	94
PBS0,25	94
BN0	109
BN2,5	109
CN0	107
CN2,5	108
PN0	97
PN0,25	97

Wzrost stopnia siarczowości węzłów sieci przestrzennej powoduje zmniejszenie wspomnianego kąta, a tym samym zwiększenie zwilżalności powierzchni wulkanizatów wodą [20]. Efekt taki zaobserwowano zarówno w przypadku mieszanek napełnionych, jak i nienapełnionych, przy czym dodatek napełniaczy niepolarnych powodował spadek zwilżalności (wzrost kąta zwilżania) w porównaniu z wulkanizatami nienapełnionymi. Poprawa zwilżalności materiałów ogólnie sprzyja rozwojowi grzybów i drobnoustrojów na ich powierzchni.

Wprowadzenie do badanych mieszanek nanosrebra w postaci przedmieszki na krzemionce w glikolu etylenowym nie przyniosło spodziewanych efektów biobójczych. Zgodnie z danymi literaturowym [21, 22] srebro o rozproszeniu nanometrycznym posiada doskonałe właściwości biobójcze w stosunku do grzybów i bakterii. Jednak przeprowadzone badania wykazały niewielką efektywność jego działania z punktu widzenia poprawy odporności badanych przez nas wulkanizatów na działanie grzybów - rys. 3. Symbolem „M” zostały oznaczone próbki moczone w koloidalnym roztworze srebra w związkach parafin (Nanosilver-Hx 1000), „0” - próbki niezawierające nanosrebra, „Ag” - próbki zawierające nanosrebro wprowadzone w postaci zawiesiny z nanocząstkami Ag.

W badaniach na podłożu bez cukru różnicę odporności można zaobserwować jedynie pomiędzy próbkami PNO i PNO,25, natomiast na podłożu z cukrem - w przy-

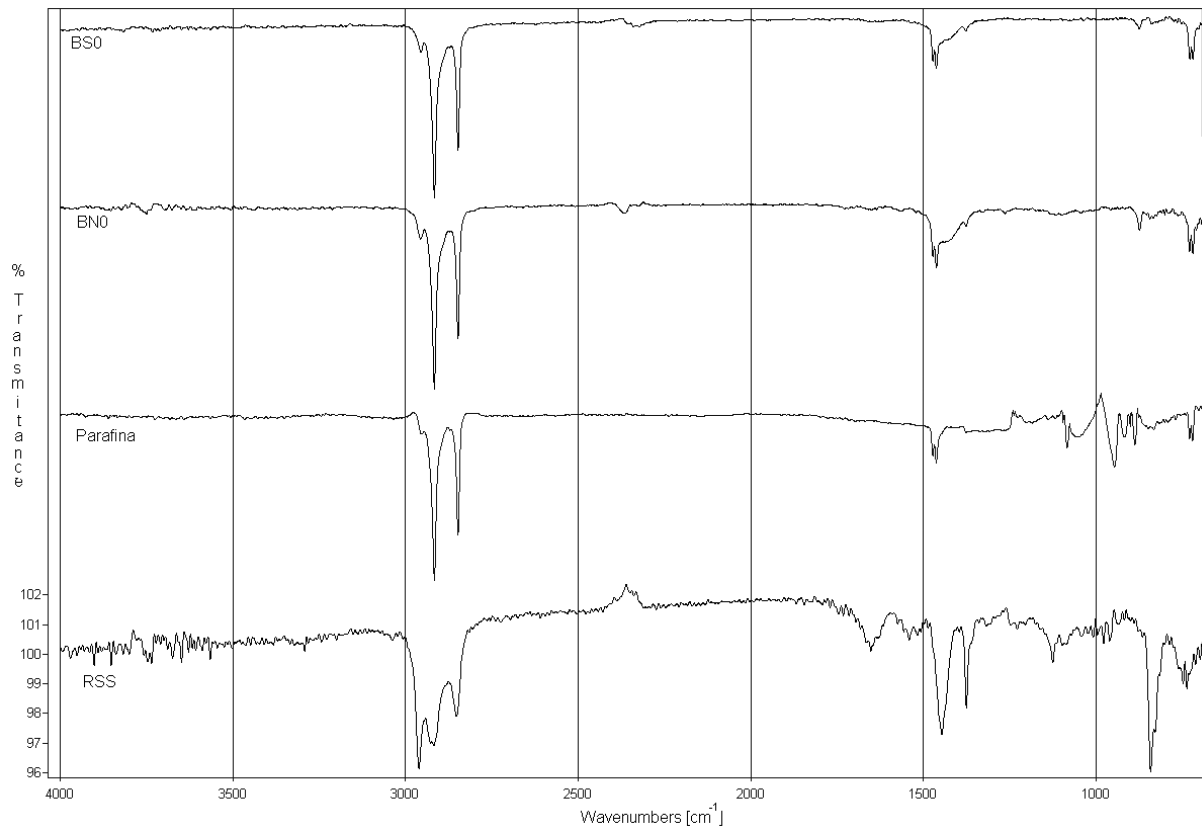


Rys. 3. Ocena odporności badanych wulkanizatów na działanie grzybów; A) podłoże bez cukru, B) podłoże z cukrem

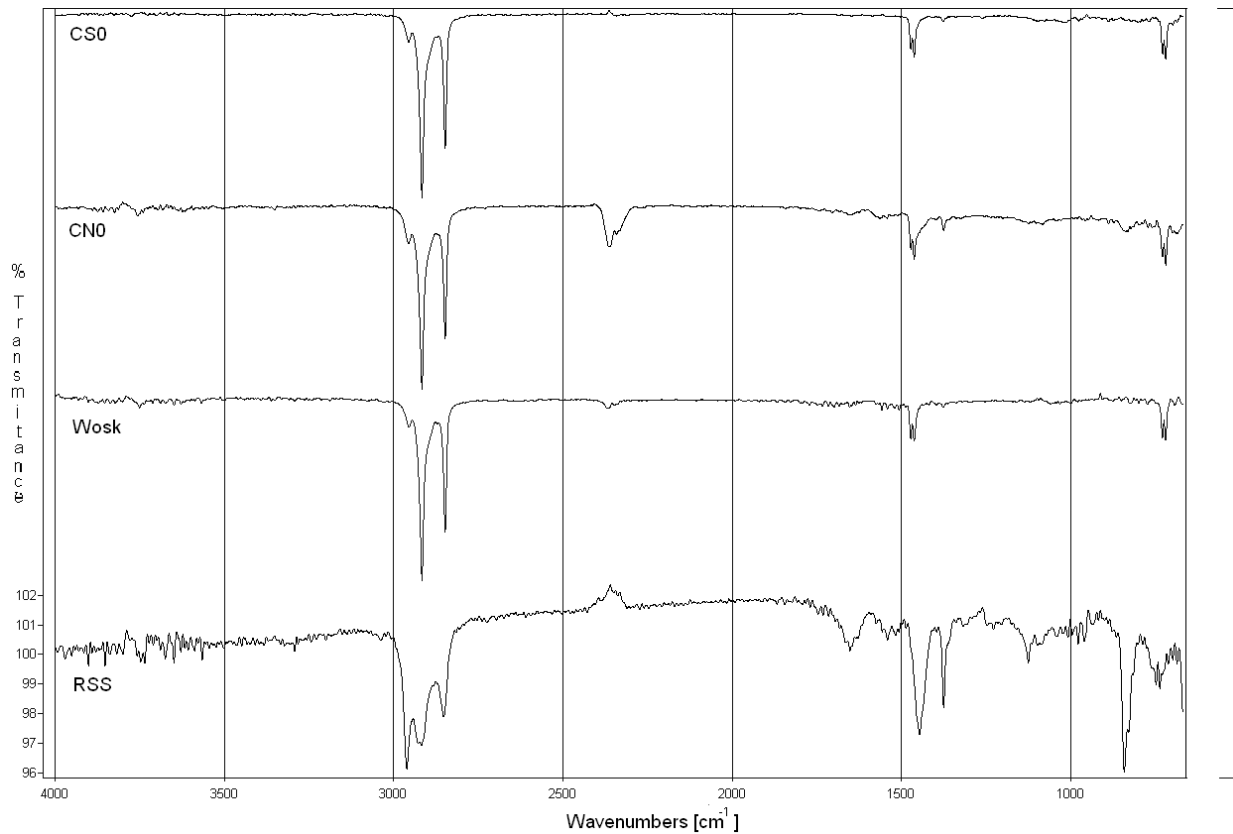
Fig. 3. The evaluation of the resistance to fungi for the vulcanizates studied; A) the base without sugar, B) the base with sugar

padku próbek PCS0 i PCS0,25 oraz BN0 i BN2,5. Znaczący jest jednak fakt, że próbki z siarkowym zespołem sieciującym okazały się dużo bardziej odporne na działanie grzybów pleśniowych niż sieciowane nadtlakiem. Być może jest to wpływ zastosowanych przyspieszaczy wulkanizacji siarkowej, które nie tylko są odporne na działanie grzybów, ale wręcz uważane za toksyczne wobec nich. Zresztą nie tylko siarka, ale również sadza i kreda wyraźnie zwiększają odporność mikrobiologiczną wulkanizatów kauczuku naturalnego [21, 22]. W przeprowadzonych przez nas badaniach istniało niebezpieczeństwo dezaktywacji srebra siarką, jednak nie takiego nie zaobserwowano. Rozważaliśmy również wpływ substancji pomocniczych na zaobserwowaną zależność. Jednak porównanie mieszanek siarkowych napełnionych i nienapełnionych, odpowiednio zawierających wspomniane środki bądź bez ich dodatku, wykazało, że „grzybobójczość” próbek nie jest ich zasługą.

Widma FTIR wskazują na obecność na powierzchni próbek napełnionych (zarówno siarkowych, jak i nadtlakowych) warstewki parafiny (seria B) lub wosku (seria C) - rys. 4 i 5, jednak nie miała ona wpływu na odporność wulkanizatów na działanie grzybów. Było to sporym zaskoczeniem, gdyż uważa się, że zarówno wosk jak



Rys. 4. Widma FTIR/ATR/Ge próbek serii BS i BN  
 Rys. 4. FTIR/ATR/Ge spectra of the samples of BS and BN series



Rys. 5. Widma FTIR/ATR/Ge próbek serii CS i CN  
 Fig. 5. FTIR/ATR/Ge spectra of the samples of CS and CN series

i większość plastyfikatorów na bazie węglowodorów alifatycznych sprzyjają wzrostowi grzybów.

Moczenie próbek w zawiesinie Nanosilver-Hx 1000, w celu otrzymania grzybobójczej powłoki na ich powierzchni, również nie przyniosło spodziewanych rezultatów – rys. 3. Jeśli przed badaniem grzybobójczości nie zmywano próbek, najprawdopodobniej w ich warstwie wierzchniej pozostawał rozpuszczalnik węglowodorowy, którego nadmiar dyfundował na powierzchnię, stanowiąc pożywkę dla mikroorganizmów. Natomiast gdy próbki zmywano, dla większości z nich efekt końcowy był taki sam jak przed nałożeniem warstewki srebra, a w przypadku próbki PNOM zaobserwowano wręcz pogorszenie się zdolności grzybobójczych. Prawdopodobnie usunięto również przy tej okazji ochronną warstwę cząstek nanosrebra. Stawia to pod znakiem zapytania stosowanie środków zawierających n-Ag w formie preparatów do aplikacji na powierzchnie wyrobów z materiałów polimerowych.

#### 4. Podsumowanie i wnioski

- Wprowadzenie do badanych mieszanek kauczuku naturalnego przedmieszki nanosrebra na krzemionce w glikolu etylenowym nie spowodowało spektakularnej poprawy właściwości grzybobójczych gumy. Biobójcze działanie cząstek nanosrebra wymaga najprawdopodobniej bezpośredniego kontaktu z błoną komórkową drobnoustrojów.
- Metoda moczenia próbek w koloidalnym roztworze srebra w związkach parafin, w celu otrzymania grzybobójczej powłoki, nie przyniosła spodziewanych rezultatów w odniesieniu do gumy z kauczuku naturalnego. Najprawdopodobniej węglowodorowy rozpuszczalnik stanowił pożywkę dla drobnoustrojów.
- Nie zaobserwowano korelacji pomiędzy gęstością usieciowania i strukturą węzłów sieci oraz składem warstwy wierzchniej a zdolnościami grzybobójczymi gumy zawierającej n-Ag, pomimo wpływu nanosrebra na zwilżalność powierzchni materiałów.

#### Literatura

1. Janińska B., *Foundation of Civil Environmental Engineering* 2002, 3, 47-64.
2. Klasen H.J., *Burns* 2000, 26, 117-130.
3. Klasen H.J., *Burns* 2000, 26, 131-138.
4. Lara H.H., Garza-Treviño E. N., Ixtepan-Turrent L., Singh D.K., *Journal of Nanobiotechnology* 2011, 9:30, (3 August 2011)
5. Malinowska-Pańczyk E., Sztuka K., Kołodziejska I., *Polimery* 2010, 55 (9), 626-633.
6. Marambio-Jones C., Hoek E.M.V., *J. Nanopart. Res.* 2010, 12, 1531-1551.
7. Kim J., Kuk E., Yu K., Kim J., Park S., Park S., Lee H., Kim S., Park Y., Park Y., Hwang C., Kim Y., Lee Y., Leong D., Cho M., *Nanomedicine NBM* 2007, 3, 95-101.
8. Lara H.H., *Journal of Nanobiotechnology* 2010, 8:1, (20 January 2010)
9. Gajbhiye M., Kesharwani J., Ingle A., Gade A., Rai M., *Nanomedicine: NBM* 2009, 5, 382-386.
10. Kim K., Sung W., Suh B., Moon S., Choi J., Kim J., Lee D., *Biomaterials* 2009, 22, 235-242.
11. McDonnell G., Russell A. D., *Clin. Microbiol. Rev.* 1999, 12 (1), 147-179.
12. Bugła-Płoskońska G., Leszkiewicz A., *Kosmos. Problemy Nauk Biologicznych* 2007, 56 (274-275) 115-122.
13. Rai M., Yadav A., Gade A., *Biotechnology Advances* 2009, 27, 76-83.
14. Zyska B.: „Mikrobiologiczna korozja materiałów” WNT, Warszawa 1977, 446.
15. Zyska B., Żakowska Z.: „Mikrobiologia materiałów”, Wyd. Politechniki Łódzkiej, Łódź 2005, 618.
16. Saville B., Watson B., *Rubber Chem. Technol.* 1967, 40 (1), 100-148.
17. Flory P.J., Rehner J.J., *J. Chem. Phys.* 1943, 11, 521-526.
18. Owens D.K., Wendt R.C., *J. Appl. Polym. Sci.* 1969, 13, 1741- 1747.
19. Ślusarski L., Michalak J., *Polimery* 1985, 30, 62-67.
20. Zaborski M., Ruciński J., Bieliński D., *Polimery* 1991, 36, 109-111.
21. Ślusarczyk A., Kuczyńska H., *Polimery* 2004, 49, 590-594.
22. Banach M., Kowalski Z., Wzorek Z., *Chemik* 2007, 61 (9), 435-438.

#### Podziękowania

Praca została wykonana dzięki wsparciu finansowemu udzielonemu z Funduszu Spójności Unii Europejskiej, w ramach realizacji projektu POIG.01.01.02-10-123/09 pt. Zastosowanie biomasy do wytwarzania polimerowych materiałów przyjaznych środowisku „BIOMASA”.