

Marta Tomaszewska¹, Dariusz M. Bieliński^{1,2}, Lucjan Szuster³

Aktywność środków biobójczych w gumie Cz. II. Pochodne PHMG i ciecze jonowe

Praca weryfikuje efektywność stosowania szeregu substancji biobójczych, dodanych do mieszanek gumowych z kauczuku naturalnego w celu uzyskania wulkanizatów odpornych na działanie bakterii. Sprawdzone bakteriobójcze właściwości gumy zawierającej:

- 1. różne pochodne poliheksametylenoguanidyny (PHMG): stearynian, sulfanilan oraz wosk polietylenowy o zawartości 40% wag. PHMG,*
- 2. ciecze jonowe: tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforan tetrametyloamoniowy i tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforan triheksylo(tetradecylo)fosfoniowy.*

Spośród przebadanych pochodnych poliheksametylenoguanidyny (PHMG), zastosowanych do modyfikacji mieszanek gumowych, najlepszymi właściwościami biobójczymi wykazał się sulfanilan PHMG. Najbardziej interesujące wyniki uzyskano jednak w odniesieniu do cieczy jonowych. Ich dodatek obniża zwilżalność gumy, utrudniając zasiedlanie jej powierzchni przez drobnoustroje. Nie zaobserwowano jednak korelacji pomiędzy gęstością usieciowania i strukturą węzłów sieci oraz składem warstwy wierzchniej a zdolnościami bakteriobójczymi gumy, pomimo wpływu ww. czynników na zwilżalność jej powierzchni.

Słowa kluczowe: guma, modyfikacja objętościowa, bakteriobójczość

Activity of biocidal agents in rubber Part II. PHMG derivatives and ionic liquids

The paper verifies efficiency of some chemicals, known from their biocidal activity, admixed to natural rubber, in order to protect their vulcanizates from action of bacteria. Bactericidal activity of rubber vulcanizates was checked for the mixes containing:

- 1. various derivatives of polyhexamethylene guanidine (PHMG): stearate, sulfanilate or parffin wax containing 40 wt % of PHMG,*
- 2. ionic liquids: tetramethylammonium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate and trihexyl(tetradecyl)phosphonium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate.*

Amongst the polyhexamethylene guanidine derivatives studied the best bactericidal properties were obtained for rubber modified with PHMG sulfanilate. However, the most interesting results brought admixing of ionic liquids to natural rubber. Their application decreases wettability of rubber, what makes settlement of its surface by microorganisms more difficult. However, no correlation between crosslink density and structure as well as the composition of surface layer on the one hand and biocidal ability of rubber on the other hand, has been observed, despite the influence of the above factors on wettability of the rubber surface.

Key words: rubber, bulk modification, bactericidal

I. Wprowadzenie

Już w połowie XX w. stwierdzono, że o odporności mikrobiologicznej wulkanizatów kauczuków i tworzyw sztucznych często decydują wprowadzane do nich sub-

stancje pomocnicze. Dodatek substancji podatnej na atak mikroorganizmów może sprawić, że wulkanizat będzie ulegał biodeterioracji [1], natomiast dodatek substancji odpornych na działanie mikroorganizmów wzmacnia odporność wulkanizatów na ich działanie.

I.1. Pochodne poliheksametylenoguanidyny

Pochodne PHMG to środki dezynfekujące nowej generacji, mające zastosowanie w opiece medycznej, używane do dezynfekcji rąk i skóry, przyrządów chirurgicznych oraz pomieszczeń szpitalnych, jak również odkaża-

¹ Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Oddział Elastomerów i Technologii Gummy w Piastowie, ul. Harcerska 30, 05-820 Piastów

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

³ Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Oddział Barwników i Produktów Organicznych w Zgierzu, ul. Chemików 2/4, 95-100 Zgierz

nia wody w basenach. Istotny jest również fakt, że preparaty te nie są szkodliwe dla wyższych organizmów – zwierząt domowych i ludzi. Poliheksametylenoguanidyna (PHMG) jest kopolimerem guanidyny i heksametylenodiaminy (HMDA), który zarówno w postaci wolnej zasady, jak i soli kwasów nieorganicznych (np. chlorowodoru, fosforanu) jest bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie i wykazuje właściwości biobójcze. W takiej postaci stosowany jest najczęściej do odkażania wody w basenach i oczkach wodnych (Akwaton™). Kopolimer posiada właściwości koagulanta kationowego, zaś jego alkilodiaminowe grupy posiadają działanie bakteriobójcze, przeciwwirusowe oraz przeciwgrzybiczne [2, 3]. Rozpuszczalność w wodzie w istotny sposób ogranicza możliwość zastosowania PHMG jako biobójczego dodatku do polimerów, z uwagi na możliwość wypłukiwania. Pochodne kwasów tłuszczowych, benzenosulfonowych oraz naftalenosulfonowych są nierozpuszczalne w wodzie. Nie zostają one wypłukiwane z materiału polimerowego i zapewniają trwałe zabezpieczenie przed bioobrastaniem np. rur czy elementów konstrukcyjnych. Niestety ze względu na swoją polarność pochodne te sprawiają trudności przy homogenizacji z niepolarnym polimerem. Inne należące do tej rodziny związki, często stanowiące składnik np. płynów do czyszczenia soczewek kontaktowych, do płukania jamy ustnej czy dezynfekcji urządzeń medycznych [4-10] to m.in.:

- poli(heksametylenobiguanidyna) – PHMB,
- poli(aminopropylbiguanidyna) – PAPB, czy
- chlorheksydyna.

PHMB i PAPB należą do tej samej rodziny biguanidyn. Różnią się jedynie długością łańcuchów węglowych w strukturze wymienionych pochodnych biguanidyn [11].

Bakteriobójcze działanie związków z grupy guanidyn polega na wbudowaniu ich w ścianę komórkową bakterii, uszkodzeniu membrany i zmniejszeniu jej przepuszczalności. Chlorowodorek poliheksametylenoguanidyny atakuje jednocześnie otoczkę i ścianę komórkową bakterii, powodując „wypłynięcie” cytoplazmatycznej części z jej wnętrza. Część autorów twierdzi, że pochodne guanidyny są szybko przyciągane przez ujemnie naładowaną ścianę komórkową bakterii z jednoczesną adsorpcją grup chlorowodorowych, fosforanowych lub sulfonowych. Kontakt chlorowodoru PHMG z zawartością komórki powoduje również wytrącanie białek i kwasów nukleinowych, prowadząc do ścięcia białek [2, 12]. Znanne jest także zjawisko wiązania DNA bakterii z PHMG poprzez transkrypcję. Wszystkie te przemiany kończą się śmiercią komórki [13]. Spośród przebadanych szczepów bakterii jedynie *Pseudomonas aeruginosa* zdolny jest wykształcić odporność na środki odkażające z grupy guanidyn [14].

1.2. Ciecze jonowe

Inną grupą związków wykazujących właściwości biobójcze są ciecze jonowe [15-18]. Są to sole organiczne,

zbudowane z dużego kationu (np. amoniowego, pirydynowego lub imidazoliowego) i anionu (np. Cl^- , BF_4^- , PF_6^-). Związki obecnie nazywane cieczami jonowymi wykazują temperatury topnienia (T_f) niższe niż 100°C , natomiast te, które charakteryzują się T_f niższą niż pokojowa (ok. 20°C), nazywane są niskotemperaturowymi cieczami jonowymi. Pierwszą ciecz jonową zsyntezował P. Walden w 1914 r. Był to azotan etyloamoniowy, otrzymany przez protonowanie etyloaminy za pomocą kwasu azotowego(V). Sole czwartorzędowe z grupami amoniowymi i fosfoniowymi niszczą bakterie poprzez uszkodzenie ich ścian komórkowych i błon cytoplazmatycznych, w następstwie czego dochodzi do rozkładu komórek (ang. lysis cell) [12].

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały

2.1.1. Dodatki biobójcze

Do mieszanek gumowych wprowadzano następujące substancje:

- stearynian poliheksametylenoguanidyny – PS*
- sulfanilan poliheksametylenoguanidyny – PK*
- granulatu wosku parafinowego o zawartości 40% wag. poliheksametylenoguanidyny – PW*
- tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforan tetrametyloamoniowy $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ – A (Sigma-Aldrich)
- tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforan triheksylo(tetradecylo)fosfoniowy $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ – F (Sigma-Aldrich).

2.1.2. Skład i sporządzanie mieszanek gumowych

Mieszanki gumowe sporządzono na walcach laboratoryjnych, zgodnie z zaleceniami normy PN-C-04258:1983, przestrzegając powtarzalności złożonego cyklu mieszania. Próbkę do badań wulkanizowano w formie stalowej w odpowiedniej temperaturze i w optymalnym czasie (t_{90}), oznaczonym za pomocą wulkametry rotowego WG-02 (Monsanto, Włochy) wg PN-ISO 3417:1994 lub bezrotowego MDR 2000 wg PN-ISO 6502:2007.

W tabelach 1 i 2 przedstawiono receptury sporządzonych mieszanek gumowych, natomiast w tabelach 3 i 4 ich charakterystykę wulkametryczną. Do badań wytypowano gumę na podstawie kauczuku naturalnego, podatnego na działanie mikroorganizmów.

2.2. Metody badań

Sposób oznaczania gęstości usieciowania, zwilżalności oraz badania morfologii powierzchni i składu warstwy wierzchniej wulkanizatów zostały opisane w I części pracy [19].

* Substancje zsyntezowane w Oddziale Barwników i Produktów Organicznych Instytutu Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników

Tabela 1. Skład mieszanek gumowych z dodatkiem pochodnych PHMG, sieciowanych nadtlaniem

Table 1. The composition of the rubber compounds containing PHMG derivatives, crosslinked with peroxide system

Składnik	Skład mieszanek gumowych, cz. wag.						
	P0	PS2	PS5	PK2	PK5	PW2	PW5
kauczuk naturalny (RSS)	100	100	100	100	100	100	100
biel cynkowa	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
BBPIB	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
TAIC	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
stearynian PHMG	-	2,0	5,0	-	-	-	-
sulfanilan PHMG	-	-	-	2,0	5,0	-	-
wosk parafinowy zaw. PHMG	-	-	-	-	-	5,0	12,5

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

Tabela 2. Skład mieszanek gumowych z dodatkiem cieczy jonowych, sieciowanych nadtlaniem

Table 2. The composition of the rubber compounds containing ionic liquids, crosslinked with peroxide system

Składnik	Skład mieszanek gumowych, cz. wag.				
	CJ0	F1	F5	A5	A10
kauczuk naturalny (RSS)	100	100	100	100	100
TiO ₂	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
parafina	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
kreda	56	56	56	56	56
BBPIB	6,0	6	6,0	6,0	6
TAIC	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforan tetrametyloamoniowy	-	-	-	5,0	10
tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforan triheksylo(tetradecylo)fosfoniowy	-	1,0	5,0	-	-

Tabela 3. Charakterystyka wulkametryczna mieszanek gumowych zawierających pochodne PHMG

Table 3. Cure characteristics of the rubber compounds containing PHMG derivatives

Parametr	P0	PS2	PS5	PK2	PK5	PW2	PW5
temp. wulkanizacji (°C)	160	160	160	160	160	160	160
M _{min} (dNm)	1,9	dezaktywacja	dezaktywacja	1,0	1,0	1,0	0,3
M _{max} (dNm)	89,5			81,5	70	52,8	67,0
t ₂ , min:s	2			2:30	2:30	3:15	3:15
M ₉₀ (dNm)	80,75			73,50	73,5	47,62	60,33
t ₉₀ , min:s	39:30			38:30	33	40	40
czas wulkanizacji, min	60			60	60	60	60

Tabela 4. Charakterystyka wulkametryczna mieszanek gumowych zawierających cieczy jonowe

Table 4. Cure characteristics of the rubber compounds containing ionic liquids

Parametr	CJ0	F1	F5	A5	A10
temp. wulkanizacji (°C)	160	160	160	160	160
M _{min} (dNm)	0,25	0,19	dezaktywacja	0,09	0,24
M _{max} (dNm)	18,82	18,30		18,71	18,69
t ₂ , min:s	1:15	2		2:20	2
M ₉₀ (dNm)	16,97	16,11		16,85	16,85
t ₉₀ , min	34	33		34	35
czas wulkanizacji, min	35	35		35	35

Badania bakteriologiczne wykonano wg obowiązujących procedur w Powiatowej Stacji Sanitarno-Epidemiologicznej w Łodzi (PB/L-34 wyd. 1 z dnia 28.01.2009). Próbki poddano działaniu bakterii: *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Enterococcus faecalis*, *Staphylococcus aureus* i *Pseudomonas aeruginosa*, oceniając siłę ich wzrostu na powierzchni gumy.

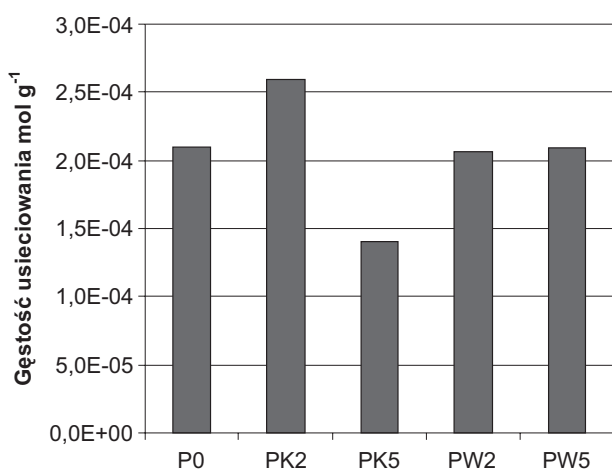
3. Wyniki badań i dyskusja

3.1. Modyfikacja za pomocą pochodnych PHMG

Kolejnym etapem badań opisanych w części I pracy [19] było wprowadzenie do mieszanek gumowych z kauczuku naturalnego (RSS), sieciowanego 1,4-di(t-butyloperoksyizopropilo)benzenem (BBPIB), pochodnych poliheksametylenoguanidyny: stearynianu, sulfanilanu i granulatu wosku parafinowego zawierającego 40% wag. PHMG. W trakcie wulkanizacji okazało się, że w próbkach zawierających stearynian PHMG doszło do dezaktywacji nadtlenu. W gumie pojawiły się pęcherze, najprawdopodobniej pochodzące od lotnych produktów reakcji nadtlenu z modyfikatorem. Gęstość usieciowania pozostałych badanych wulkanizatów oscylowała w granicach $1,5 - 2,5 \times 10^{-4}$ mol g^{-1} – rys. 1.

Widma FTIR/ATR/ZnSe nie wykazywały znaczących różnic w składzie warstwy wierzchniej próbki niemodyfikowanej (P0) i próbek z dodatkiem pochodnych PHMG – rys. 2.

Uwagę zwraca jednak zwiększenie wielkości pasma absorpcji przy liczbie falowej ok. 700 cm^{-1} , które potwierdza obecność sulfanilanu PHMG w warstwie wierzchniej gumy (rys. 2a). Z kolei na rysunku 2b charakterystyczny jest zanik pasm przy 953 cm^{-1} i 1375 cm^{-1} pochodzących od grup C-H (drgania zginające).



Rys. 1. Wpływ dodatku pochodnych PHMG na gęstość usieciowania wulkanizatów

Fig. 1. The influence of the PHMG derivatives addition on the crosslinking density of rubber vulcanizates

W tym przypadku jest to prawdopodobnie wynik migracji wosku parafinowego na powierzchnię gumy.

Kąty zwilżania wodą próbki P0 i próbek z dodatkiem stearynianu i sulfanilanu PHMG są zbliżone, natomiast dodatek granulatu wosku parafinowego zawierającego chlorowoderek PHMG, zgodnie z danymi literaturowymi dotyczącymi modyfikacji materiałów niepolarnych substancjami polarnymi [20], zmniejsza kąt zwilżania powierzchni wulkanizatów wodą – tab. 5.

Tabela 5. Wpływ dodatku pochodnych PHMG na zwilżalność powierzchni wulkanizatów wodą

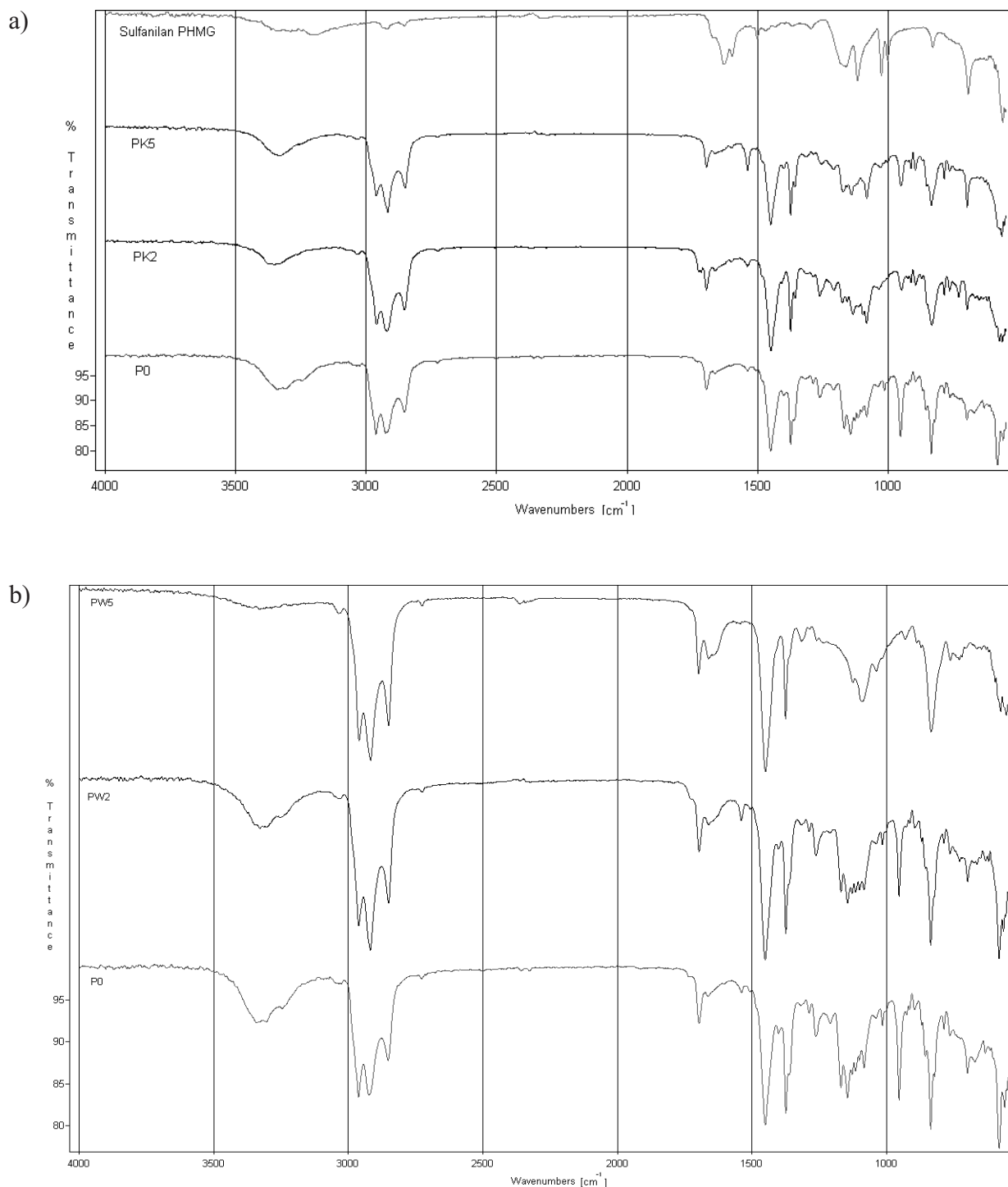
Table 5. The influence of the PHMG derivatives addition on the wettability of the vulcanizates by water

Próbka	Kąt zwilżania, °
P0	77
PK2	76
PK5	79
PW2	71
PW5	72

Zmiana nie jest imponująca, ale udało się ją potwierdzić za pomocą analizy spektroskopowej w podczerwieni (FTIR/ATR).

Badania bakteriobójczości przeprowadzone w Powiatowej Stacji Sanitarno-Epidemiologicznej w Łodzi wykazały, że testowane próbki nie mają ani działania bakteriostatycznego ani bakteriobójczego. Nadtlenujące wulkanizaty kauczuku naturalnego bez dodatku związku biobójczego (P0), a także z dodatkiem 2 lub 5 cz. wag. sulfanilanu PHMG (PK2 i PK5) lub granulatu wosku parafinowego zawierającego PHMG (PW2 i PW5) na 100 cz. wag. kauczuku nie przejawiały działania bakteriobójczego ani bakteriostatycznego na szczepy bakterii *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Enterococcus faecalis*, *Staphylococcus aureus* i *Pseudomonas aeruginosa*.

Dodatek 2 lub 5 cz. wag. stearynianu PHMG/100 cz. wag. kauczuku spowodował trudności z sieciowaniem mieszanki gumowej. Otrzymane wulkanizaty były zapęcherzone. Podczas wulkanizacji w temperaturze 160°C mogła nastąpić dezaktywacja pochodnych PHMG, gdyż jest on związkiem o ograniczonej stabilności termicznej [3]. Biorąc pod uwagę fakt, że wcześniejsze wyniki dowodzą biobójczych właściwości badanych związków, postanowiono zbadać pod kątem bakteriobójczości niewulkanizowane mieszanki gumowe, zawierające kauczuk naturalny i pochodne PHMG. Jednak morfologia powierzchni (jej pofałdowanie) uniemożliwiła uzyskanie wiarygodnych wyników. Postanowiono wyeliminować tę przeszkodę zmieniając kauczuk naturalny (RSS) na syntetyczny kauczuk butadienowo-styrenowy (SBR), dodatkowo napełniając go kredą w ilości 200 cz. wag./100 cz. wag. kauczuku. Kolejnym punktem pracy było zatem sporządzenie mieszanek z kauczuku butadienowo-styrenowego, kredy i pochodnych poliheksametylenoguanidyny: stearynianu i sulfanilanu. Zbadano powierzchnie



Rys. 2. Widma FTIR/ATR/ZnSe próbek gumy z dodatkiem pochodnych PHMG:

a – z dodatkiem sulfanilanu PHMG, b – z dodatkiem granulatu wosku parafinowego o zawartości 40% wag. PHMG

Fig. 2. FTIR/ATR/ZnSe spectra of the rubber samples containing PHMG derivatives:

a – with addition of PHMG sulfanilate, b – with addition of paraffin wax containing 40 wt.% of PHMG

mieszanek gumowych pod kątem bakteriobójczości i okazało się, że przejawiają one działanie bakteriobójcze lub bakteriostatyczne w stosunku do większości szczepów bakterii – tab. 6.

W związku z tym, że badane mieszanki wykazują działanie bakteriobójcze, a ich nadtlenkowe wulkanizaty nie, podjęto próby usieciowania kauczuku za pomocą zespołu

sieciującego, który nie dezaktywowałby działania pochodnych poliheksametylenoguanidyny. Na podstawie posiadanego doświadczenia technologicznego użyto, w charakterze zespołu sieciującego N,N-di-*o*-toliloguanidyny (DOTG) w obecności żywicy fenolowo-formaldehydowej i kauczuku chloroprenowego lub DOTG i PbO oraz PbO₂. Niestety, przyrosty momentu wulkametrycznego były tak

Tabela 6. Wpływ dodatku modyfikatora na właściwości bakteriobójcze próbek elastomerowych (0, 1, 2 – mieszanki, CJ0, F1, A5, A10 – wulkanizaty)

Table 6. The influence of the addition of the modifying agent on the bactericidal properties of the elastomers (0, 1, 2 – rubber mixes, CJ0, F1, A5, A10 – rubber vulcanizates)

Próbka	Escherichia coli	Klebsiella pneumoniae	Enterococcus faecalis	Staphylococcus aureus	Pseudomonas aeruginosa
0 (SBR, kreda)	+/-	+	+	+	+
1 (SBR, kreda + stearynian)	-	+	+/-	+	+
2 (SBR, kreda + sulfanilan)	-	-	+/-	-	-
CJ0	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-
F1	-	-	+/-	+/-	+/-
A5	+	+	+/-	+/-	+/-
A10	+	+	+/-	+/-	+/-

Brak działania bakteriobójczego i bakteriostatycznego – wzrost bakterii (+)

Działanie bakteriostatyczne – słaby wzrost bakterii (+/-)

Działanie bakteriobójcze – brak wzrostu bakterii (-)

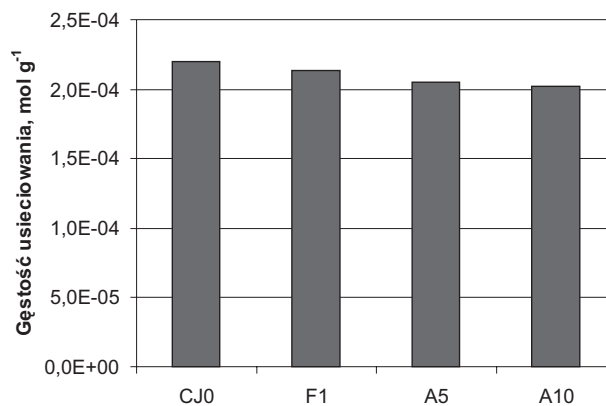
niewielkie, że wskazywały jedynie na minimalny stopień usieciowania kauczuku. Mieszanki z kauczuku butadienowo-styrenowego poddano również sieciowaniu za pomocą wiązki szybkich elektronów (EB) o dawce od 50 do 225 kGy. Okazało się, że niższe z zastosowanych dawek są niewystarczające do usieciowania próbek. Próbki poddane działaniu najwyższej z zastosowanych dawek osiągają gęstość usieciowania rzędu $3 \cdot 10^{-5}$ mol g^{-1} i wykazują działanie zarówno bakteriobójcze, jak i bakteriostatyczne. Warto jednak zaznaczyć, że właściwości bakteriobójcze mieszanek sporządzonych z SBR oraz ich wulkanizatów sieciowanych radiacyjnie w pewnym stopniu odbiegają od siebie, pomimo braku wpływu energii wiązki na morfologię i skład warstwy wierzchniej oraz zwilżalność powierzchni gumy.

3.2. Modyfikacja za pomocą cieczy jonowych

Kolejnym etapem było sprawdzenie możliwości wprowadzenia do mieszanek gumowych wytypowanych cieczy jonowych: tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforanu tetrametyloamoniowego – A (ciało stałe w temperaturze pokojowej) i tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforanu triheksylo(tetradecylo)fosfoniowego – F (ciecz w temperaturze pokojowej), a także ocena właściwości bakteriobójczych otrzymanych wulkanizatów. Gęstość usieciowania próbek tej serii wynosi ok. 2×10^{-4} mol g^{-1} – rys. 3.

Wulkanizaty modyfikowane cieczami jonowymi są bardzo jednorodne, na co wskazują nieznaczne odchylenia między kolejnymi pomiarami gęstości usieciowania i kątów zwilżania wodą poszczególnych próbek – tab. 7, jak również zdjęcia mikroskopowe ich powierzchni, która ulega wygładzeniu w wyniku modyfikacji.

Wydaje się, że dodatek czwartorzędowej soli fosfoniowej $P(C_6H_{13})_3C_{14}H_{29}PF_3(C_2F_5)_3$ praktycznie nie zmienia zwilżalności (próbka F1), natomiast dodatek



Rys. 3. Wpływ dodatku cieczy jonowych na gęstość usieciowania wulkanizatów

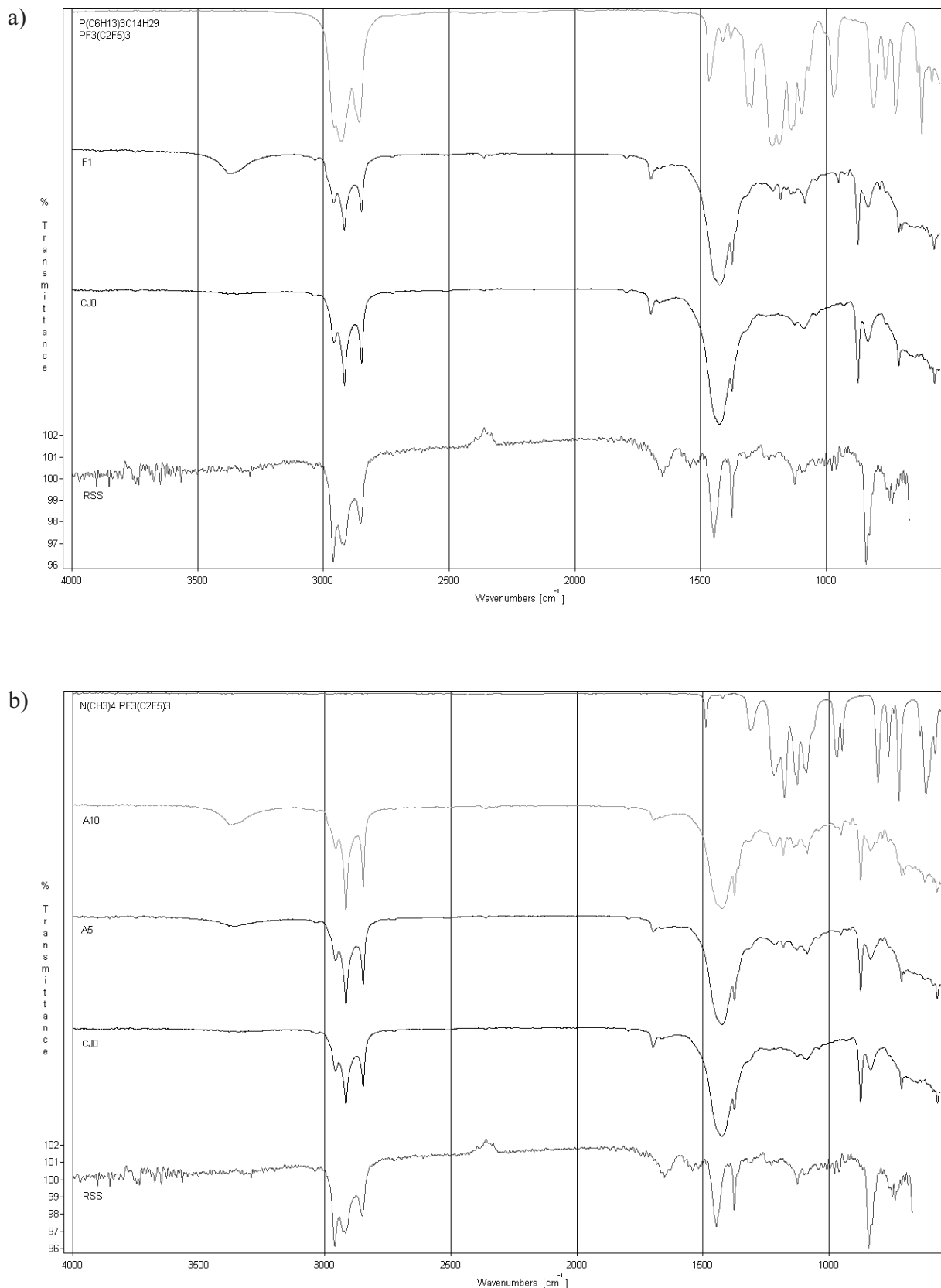
Fig. 3. The influence of addition of the ionic liquids on the crosslink density of the vulcanizates

czwartorzędowej soli amoniowej $N(CH_3)_4PF_3(C_2F_5)_3$ powoduje jej wyraźne pogorszenie (próbki A5 i A10). Tym bardziej zadziwiająco na tym tle wyglądają wyniki badań bakteriobójczych (tab. 6), które wskazują na lepsze właściwości bakteriobójcze tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforanu triheksylo(tetradecylo)fosfoniowego (próbka F1).

Tabela 7. Wpływ dodatku cieczy jonowych na zwilżalność powierzchni wulkanizatów wodą

Table 7. The influence of addition of the ionic liquids on the wettability of the vulcanizates

Próbka	Kąt zwilżania, °
CJ0	92
F1	91
A5	94
A10	99



Rys. 4. Widma FTIR/ATR/ZnSe próbek zawierających kauczuk naturalny z dodatkiem cieczy jonowej:

a – tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforanu triheksylo(tetradecylo)fosfoniowego (F1)

b – tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforanu tetrametyloamoniowego (A5, A10)

Fig. 4. FTIR/ATR/ZnSe spectra of samples based on natural rubber and containing ionic liquids:

a – trihexyl(tetradecyl)phosphonium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate (F1)

b – tetramethylammonium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate (A5, A10)

Widma FTIR/ATR – rys. 4, wskazują jedynie na znaczące różnice pomiędzy próbką odniesienia a próbkami modyfikowanymi cieczami jonowymi w zakresie liczby falowej 800 – 1300 cm^{-1} (charakterystyczne pasma absorpcji dla wiązań P–F przy 885 – 810 cm^{-1} oraz P–CH₃ 1320 – 1280 cm^{-1}). Na widmach zaobserwowano również pasmo absorpcji świadczące o utlenianiu wulkanizatów, pochodzące od grupy O–H (ok. 3500–3300 cm^{-1}), którego nie posiada próbka nie zawierająca cieczy jonowych.

4. Podsumowanie i wnioski

1. Spośród przebadanych w charakterze modyfikatorów kompozycji elastomerowych pochodnych poliheksametylenoguanidyny (PHMG) najlepszymi właściwościami biobójczymi wykazał się sulfanilan PHMG. Nieco gorszy efekt uzyskano w przypadku stearynianu PHMG, natomiast najmniejszą aktywność bakteriobójczą przejawia wosk zawierający PHMG.

2. Stosowanie pochodnych PHMG wymaga jednak alternatywnych metod sieciowania kauczuku, albowiem podwyższona temperatura dezaktywuje ich bakteriobójcze działanie.

3. Wyniki uzyskane w odniesieniu do zastosowanych cieczy jonowych wydają się bardziej obiecujące. Lepsze właściwości bakteriobójcze uzyskano wprowadzając do mieszanki gumowej tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforan triheksylo(tetradecylo)fosfoniowy, pomimo że zmniejsza on kąt zwilżania wulkanizatów wodą. Korzystne efekty działania tego środka można zaobserwować przy niższej zawartości w porównaniu z tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforanem tetrametyloamoniowym.

5. Literatura

1. Janińska B.: *Foundation of Civil Enviromental Engineering* 2002, **3**, 47-64.
2. Oulé M.K., Azinwi R., Bernier A.M., Kablan T., Maupertuis A.M., Mauler S., Nery R.K., Dembélé K., Forbes L., Diop L., *J. Med. Microbiol* 2008, **57**, 1523-1528.
3. Lee S., Jin B.S., Lee J.W., *Macromol. Res.* 2006, **14** (5), 491-498.
4. Kirker K.R., Fisher S.T., James G.A., McGhee D., Shah Ch.B., *Wounds* 2009, **21** (9), 229-233.
5. Leinenbach H.P., Kuhn S., Gabsdil U.: *Zastosowanie biguanidyn i sposób dezynfekcji. Tłumaczenie Patentu Europejskiego PL/EP 1748797.*
6. Quenville I., Xia E., Maier S., Lever O.W., Heiler D.J., Dobie A.K.: *Zwiększanie trwałości roztworów zawierających środki przeciwbakteryjne. Tłumaczenie Patentu Europejskiego PL/EP 1687036.*
7. <http://en.wikipedia.org/wiki/PAPB> (11.2009).
8. <http://en.wikipedia.org/wiki/chlorhexidine> (11.2009).
9. Ascenzi J.M. ed.: *Handbook of disinfectants and antiseptics.* Marcel Dekker, NY 1996.
10. Tanzer J.M., Slee A.M., Kamay B.A., *Antimicrob. Agents Chemother.* 1977, **12** (6), 721-729.
11. Hiti K., Walochnik J., Haller-Shober E.M., Faschinger Ch., Aspöck H., *Cornea* 1996, **25** (4), 423-427.
12. Timofeeva L., Kleshcheva N., *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2011, **89**, 475-492.
13. Allen M.J., White G.F., Morby A.P., *Microbiology* 2006, **152** (4), 989-1000.
14. Lakkis C., Fleiszig S.M.J., *J. Clin. Microbiol.* 2001, **39** (4), 1477-1486.
15. Sheldon R., *Chem. Commun.* 2001, **23**, 2399-2407.
16. Docherty K.M., Kulpa Ch.F., *Green Chem.* 2005, **7**, 185-189.
17. Pernak J., Goc I., Mirska I., *Green Chem.* 2004, **6**, 323-329.
18. Pernak J., Sobaszkievicz K., Mirska I., *Green Chem.* 2002, **5**, 52-56.
19. Tomaszewska M., Bieliński D.M., *Elastomery* 2012, **16**, 1(90), 3.
20. Bieliński D.M.: *Budowa warstwy wierzchniej a tarcie elastomerów. Zeszyty Naukowe PŁ, nr 882, Łódź 2001, 144.*

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”.*