

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

ANNA ŚLUSARCZYK, HELENA KUCZYŃSKA

Instytut Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych Metalchem
ul. M. Skłodowskiej-Curie 56, 87-100 Toruń

Ochrona tworzyw sztucznych i farb przed działaniem mikroorganizmów

PROTECTION OF PLASTICS AND PAINTS AGAINST THE ACTION OF MICROORGANISMS

Summary — In the review an importance of polymers' protection against the deterioration of their qualities under the influence of microorganisms was presented. The protection of water-soluble paints both „in can” and as the coatings as well as protection of plastics have been separately described. Modern solutions in the field of aseptic polymeric materials were presented. Specific biocides used in all cases discussed and the methods of their introductions to the products to be protected were characterized.

Key words: plastics, paints, aseptic polymeric materials, microorganisms, biocides.

Bakterie, grzyby oraz inne mikroorganizmy są obecne, praktycznie biorąc, wszędzie w naszym otoczeniu — zarówno na skórze ludzkiej, jak i na powierzchniach otaczających nas przedmiotów. Część z nich wywiera niekorzystne działanie na organizmy ludzi, roślin i zwierząt, powodując choroby lub silne reakcje alergiczne, inne wykazują niszczące działanie wobec żywności, przedmiotów codziennego użytku, budynków itp. [1].

Liczne polimery zarówno naturalne, jak i otrzymane syntetycznie są podatne na działanie mikroorganizmów. Wyróżnia się dwa mechanizmy biodeterioracji polimerów: kiedy sam polimer jest źródłem węgla oraz wówczas, gdy rozkład polimeru stanowi wynik działania metabolitów (enzymów lub związków chemicznych) wydzielanych do środowiska w wyniku rozwoju mikroorganizmów, a źródłem węgla jest inna materia organiczna (np. zabrudzenia na powierzchniach syntetycznych). W pierwszym przypadku polimery są źródłem składni-

ków odżywczych, koniecznych do rozwoju i wzrostu mikroorganizmów, w drugim zaś stanowią podłoże, na którym rozwijają się bakterie, grzyby, mchy oraz glony.

Korozja biologiczna nie dotyczy jedynie polimerów naturalnych. W przypadku polimerów syntetycznych, niewrażliwych na korozję biologiczną, konieczne jest zabezpieczenie wykonanych z nich produktów ze względu na obecność substancji modyfikujących, tzw. środków pomocniczych (np. stabilizatorów, zmiękczaczy, środków zagęszczających) wprowadzanych w celu poprawy właściwości (np. rozlewności farb, adhezji, stabilności) oraz ułatwiających i przyspieszających procesy technologiczne (np. środki zwilżające oraz dyspergujące dodawane do farb i zmniejszające lepkość mieszaniny podczas dyspergowania) [2].

Duża różnorodność mikroorganizmów, narastanie oporności drobnoustrojów na już stosowane środki, a także zaostrzające się przepisy dotyczące środków bio-

bójczych [3—5] — ich toksyczności, odporności na wymywanie wodą, odporności na temperaturę oraz światło słoneczne, trwałości i czasu działania — powodują, że stale trwają prace zmierzające do znalezienia nowych rozwiązań w dziedzinie korozji mikrobiologicznej.

ZABEZPIECZANIE WODOROZCIENICZALNYCH WYROBÓW LAKIEROWYCH

Podstawowym zadaniem środków biobójczych w wodorozcieńczalnych wyrobach lakierowych jest ich zabezpieczenie przed szkodliwym działaniem mikroorganizmów. Działanie drobnoustrojów pogarsza liczne właściwości wyrobów lakierowych, mianowicie powoduje spadek lepkości, zmianę właściwości reologicznych, pH i barwy, jak również rozwarstwianie oraz wytwarzanie produktów gazowych spowodowane degradacją składników wyrobu [6, 7].

Ważne jest, aby działaniu mikroorganizmów przeciwdziałać nie tylko w gotowym produkcie (konserwacja wyrobu w opakowaniu — „*in can*”), ale także aby zabezpieczyć wykonaną z niego powłokę. Nie mniej istotny czynnik stanowi wyeliminowanie zanieczyszczeń, które mogą pojawić się w procesie technologicznym. Źródłem zanieczyszczeń na etapie produkcji mogą być surowce, woda (zwłaszcza woda w obiegu zamkniętym), rurociągi, zbiorniki do przechowywania surowców, urządzenia produkcyjne, materiały stosowane do pakowania itp [7, 8].

Stężenie środka biobójczego stosowanego do konserwacji „*in-can*” powinno być możliwie najmniejsze, a równocześnie powinno zapewnić skuteczną ochronę przez cały czas magazynowania produktu. Środek biobójczy nie może zastępować braku lub niewystarczającej higieny produkcji; dodany do silnie zanieczyszczonego mikroorganizmami produktu nie warunkuje dobrej ochrony przed korozją biologiczną i nie wykazuje maksymalnej efektywności działania.

Biocydy najczęściej stosowane do konserwacji „*in-can*” to formalina, 1-(3-chloroallilo)-3,5-triaza-1-azonioadamantan, 1,2-dibromo-2,4-dicyjanobutan, 1,2-benzotiazol-3-on, 5-chloro-2-metylo-4-izotiazol-3-on i 2-metylo-4-izotiazol-3-on.

Od środków biobójczych stosowanych do ochrony powłok wymaga się długotrwałego działania, odporności na działanie promieniowania UV/VIS, temperatury i wilgoci, małej prężności par, niewrażliwości na działanie środków czyszczących, kompatybilności z innymi środkami pomocniczymi, łatwego wprowadzania do produktu, znacznej efektywności [minimalne stężenie inhibujące (MIC) biocydu powinno utrzymywać się na stałym, optymalnym poziomie w ciągu całego czasu życia chronionej powłoki] oraz małej szkodliwości w stosunku do środowiska. Warunki te spełniają m.in. następujące substancje czynne: *N*-(trichlorometylotio)ftalamid, 2-*N*-oktylo-4-izotiazol-3-on, tetrachloroizoftalonitryl oraz dijudometylo-*p*-tolilosulfon.

Jeden ze sposobów zwiększający trwałość biocydu stosowanego do ochrony powłok, z równoczesnym zwiększeniem jego odporności na wymywanie wodą, stanowi zamknięcie cząsteczki biocydu wewnątrz kapsułki z substancji nieorganicznej, np. żelu krzemionkowego. M. Edge i in. [9] przeprowadzili kapsułkowanie związków biobójczych z grupy izotiazolin wewnątrz żelu krzemionkowego, uzyskując w ten sposób poprawę szeregu ich właściwości, w szczególności przedłużenie czasu życia związku (z zachowaniem jego całkowitej aktywności), odporność biocydu na wymywanie przez wodę oraz zmniejszenie początkowego stężenia biocydu w chronionym produkcie.

Obecnie jako małowcząsteczkowe biocydy stosuje się głównie pochodne różnych związków organicznych [10]. Skutecznymi środkami o działaniu mikrobiologicznym są związki z atomami siarki, selenu oraz azotu (amidy, nitryle, izotiazolony, benzotiazolony, tiokarbaminiany, pochodne o strukturze imidazolu zawierające siarkę i selen, sulfonamidy, sulfony, ditiokarbaminiany oraz układy kompleksowe — pochodne ditiokarbaniarów, ditiokarbaminianów i związków fosforu). Kompleksy antymonu, arsenu i bizmutu z pochodnymi kwasu fosforowego, ditiokarbaminowego i ditiokarbamiowego są powszechnie używane jako biocydy w przemyśle petrochemicznym [11]. Ponadto w charakterze środków biobójczych stosuje się pochodne formaldehydu z alkoholami (np. z alkoholem benzylowym, glikolem propylenowym, glikolem etylenowym), amidami (np. chloroacetamidem, mocznikiem), aminami (np. etanoloaminą, izopropanoloaminą), oraz wodoronadtlenki.

Od szeregu lat do niszczenia mikroorganizmów, a także hamowania ich wzrostu stosowano metale ciężkie w postaci soli nieorganicznych i połączeń organicznych (np. związki cynoorganiczne) [12]. Aktywność biobójczą wykazują już minimalne stężenia metali ciężkich. Związki rtęci oraz cyny mimo znakomitych właściwości biobójczych i technologicznych są wycofywane ze względu na toksyczność w stosunku do organizmów wyższych. Natomiast miedź i srebro, także silnie toksyczne [13—16] wobec mikroorganizmów, nie wykazują — w przeciwieństwie do pozostałych metali ciężkich — negatywnego oddziaływania na organizm ludzki [1, 17].

Do zapewnienia ochrony przed atakiem mikroorganizmów wystarczają stężenia jonów srebra rzędu kilku ppm. Skutecznym środkiem aseptycznym jest np. AgNO_3 stosowany od ponad 100 lat w medycynie (*lapis infernalis*) [18]. Roztwory zawierające jony Cu(II) lub Ag(I) w stężeniu 10^{-6} mol/l hamują rozwój wielu bakterii. Stężenie jonów Cu(II) 10^{-3} mol/l wystarcza do zahamowania rozwoju drożdży i większości grzybów pleśniowych. Niektóre gatunki drobnoustrojów wykazują jednak oporność na wymienione wcześniej jony, np. grzyby strzępkowe z rodzaju *Penicilium sp.* oraz *Asp. niger* są niewrażliwe na działanie soli miedzi(II) i mogą rozwijać się w nasyconych roztworach CuSO_4^{-1} .

Nośnikami srebra stosowanymi do ochrony polimerów przed korozją biologiczną mogą być ponadto $Zr_2(HPO_4)_3$ (3,7 % Ag), żel silikonowy (3,6 % Ag), układ $SiO_2-Al_2O_3-MgO$ (1,5 % Ag) [30], matryca szklana [10, 31] lub bentonit. Hybrydowy środek przeciwbakteryjny na nośniku bentonitowym zawiera srebro połączone jonowo z tiazoliną. Dzięki zastosowaniu bentonitu środek jest dopuszczony do użytku w produkcji żywności [32]. Wymienione układy wykazują silne działanie niszczące wobec bakterii gram-dodatnich oraz gram-ujemnych, jak również wobec drożdży oraz grzybów pleśniowych.

Jony srebra są uwalniane z zeolitu stopniowo w wyniku procesu wymiany jonowej na inne kationy obecne w układzie [33]. Proces ten zachodzi pod wpływem wilgoci obecnej w powietrzu — im większa zawartość wilgoci tym większa ilość uwalnianego srebra. Wprawdzie zwiększona wilgotność wpływa równocześnie na wzmożony rozwój mikroorganizmów, jednak dzięki istnieniu maksimum szybkości uwalniania srebra nawet w silnie wilgotnym otoczeniu zapewnione jest długotrwałe działanie biobójcze srebra. W wyniku procesu wymiany jonowej ustala się stan równowagi, a stężenie srebra osiąga wartość stałą. Regulowanie tego stanu równowagi decyduje o czasie oddziaływania biobójczego.

Ważną kwestią jest możliwość redukcji srebra(I) do srebra metalicznego pod wpływem temperatury stosowanej w przetwórstwie tworzyw [34]. Prace Oh'a i współpr. [34] dotyczące metod otrzymywania układów aktywnych Ag/SiO_2 wskazują, że matryca zawierająca jony $Ag(I)$ poddana działaniu temperatury z przedziału 200 °C—600 °C, a następnie działaniu promieniowania słonecznego ulega ciemnieniu. Powodem takiego zachowania jest właśnie redukcja $Ag(I)$ do Ag^0 i w efekcie pogorszenie biobójczego działania układu.

NOWOCZESNE ROZWIĄZANIA W DZIEDZINIE TWORZYW ASEPTYCZNYCH

Dane literaturowe wskazują, że badania dotyczące syntezy nowych i modyfikacji właściwości już istniejących polimerów koncentrują się obecnie na opracowaniu metod wytwarzania polimerów o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych (tzw. polimerów aktywnych) [25, 28, 35—38]. Polimery takie można wykorzystać np. w produkcji „aktywnych opakowań” na potrzeby przemysłu spożywczego. Oddziałują one z zawartością, nie dopuszczając do rozwoju lub niszcząc szkodliwe mikroorganizmy w chronionym produkcie. Definicja „opakowań aktywnych” głosi, że opakowania aktywne to te, które modyfikują warunki przechowywania zapakowanego wyrobu (w wyniku wydzielania, pochłaniania lub zobojętniania substancji) w celu przedłużenia czasu jego przydatności do spożycia lub poprawienia bezpieczeństwa higienicznego i/lub jego cech organoleptycznych z zachowaniem niezmięnionej jakości [36].

Poszukiwania nowych rozwiązań w dziedzinie tworzyw aseptycznych dotyczą także badań nad opracowa-

niem metod przeciwdziałania zjawisku tworzenia biofilmu przez mikroorganizmy na powierzchniach tworzyw sztucznych.

Bakterie potrafią osiedlić się na najbardziej gładkiej powierzchni [39]. Ich błona komórkowa wydziela spoiwo zdolne do adhezji do materiału podłoża. Kolejna grupa bakterii lokuje się na pierwszej warstwie i narasta w sposób dla siebie najbardziej odpowiedni, tworząc strukturę trójwymiarową. W strukturze tej istnieją kolonie pobierające pokarm z otoczenia oraz odżywiające się produktami metabolizmu sąsiadów. Między skupiskami bakterii występują przestrzenie wypełnione wodnymi roztworami substancji odżywczych. W przestrzennym środowisku biofilmu bakterie, zarodniki grzybów i wirusy mogą swobodnie bytować i mnożyć się, biofilm stanowi bowiem strukturę chroniącą wszystkie żywe organizmy przed niekorzystnymi zmianami w otoczeniu. Biocydy stosowane w celu zniszczenia drobnoustrojów są z łatwością zatrzymywane na powierzchni biofilmu. Do struktury porowatej przenika niewiele lub żadna ilość biocydu. Komórki patogenów w niej zawarte przetrwają, a nawet mogą lepiej mnożyć się dzięki biogenom pochodzącym z rozpadu zewnętrznej warstwy biofilmu. Modyfikacja tworzyw sztucznych, nadająca im właściwości biobójcze, stanowi obiecujące rozwiązanie problemu tworzenia biofilmu na powierzchniach materiałów gładkich.

Właściwości biobójcze można nadać tworzywom na kilka sposobów, mianowicie w wyniku

— wbudowania cząsteczek związku biobójczego w strukturę polimeru [38],

— naniesienia powłoki związku biobójczego na polimer lub zaadsorbowania go na powierzchni,

— immobilizacji związku biobójczego na polimerze (polegającej na wytworzeniu wiązania jonowego lub kowalencyjnego pomiędzy polimerem a cząsteczką związku biobójczego),

— stosowania polimerów niemodyfikowanych o właściwościach biobójczych.

Poszukuje się polimerów z wbudowanymi w łańcuchach fragmentami środka biobójczego, który uwalnia się w sposób ciągły, a jego stężenie jest stałe w czasie [40]. Badania dotyczą także uzyskania polimerów, które wykazywałyby aktywność względem mikroorganizmów dopiero w ich obecności, np. pod wpływem specyficznych, wydzielanych przez nie enzymów. Ilość mikroorganizmów na powłoce polimeru lub w jego masie decydowałaby tym samym o stężeniu uwalnianego środka biobójczego [40].

Liczne prace poświęcone aktywnym polimerom dotyczą produktów zawierających grupy funkcyjne w postaci czwartorzędowych jonów soli alkiloamoniowych [37, 40—42]. W publikacji Thölmanna i współpr. [40] modyfikacji solami alkiloamoniowymi poddano monomery winylowe, które następnie spolimeryzowano, uzyskując (ko)poliaminy [równanie (1)]. Modyfikowane monomery, w przeciwieństwie do otrzymanego polimeru, nie wykazują działania biobójczego.

James i Jayakrishnan [48] przeprowadzili immobilizację wybranych tiocyjanianów na PVC, uzyskując polimer aktywny w stosunku do mikroorganizmów. Modyfikacje polimeru przeprowadzono wobec tiocyjanianu sodu w układzie PTC (*phase transfer catalysis* — kataliza z przeniesieniem fazowym), w reakcji substytucji chloru tiocyjanianem. Tiocyjaniany, a zwłaszcza bis(alkilotiocyjaniany) są bardzo skutecznymi związkami biobójczymi, wykazującymi właściwości biobójcze już w stężeniu rzędu ppm. Tiocyjaniany immobilizowane na PVC nie były wprawdzie tak efektywne jak tiocyjaniany w roztworze, jednak również zapobiegały retencji i kolonizacji bakterii.

PODSUMOWANIE

O stosowaniu środków konserwujących w materiałach polimerowych decydują czynniki ekonomiczne, ekologiczne oraz zdrowotne. Zwiększona świadomość zagrożeń, jakie dla człowieka stanowią mikroorganizmy, przedłużenie czasu życia materiałów polimerowych i produktów z nich wykonanych oraz specjalistyczne wymagania takich obszarów gospodarki jak przemysł spożywczy, farmaceutyczny i medyczny bądź rolnictwo powodują stały wzrost zainteresowania środkami o właściwościach biobójczych. Skłania to badaczy do poszukiwania nowych rozwiązań w ochronie materiałów polimerowych. Jedną z ważnych przyczyn takiego działania stanowi zjawisko narastania oporności drobnoustrojów na już stosowane substancje.

Analiza danych literaturowych pozwala na wyróżnienie podstawowych kierunków badań w tej dziedzinie:

— opracowanie metod syntezy polimerów z wbudowanymi w łańcuch grupami funkcyjnymi nadającymi właściwości biobójcze,

— opracowanie metod syntezy polimerów wykazujących aktywność względem mikroorganizmów pod wpływem specyficznych wytwarzanych przez nie enzymów,

— kapsułkowanie związków biobójczych,

— immobilizacja związku biobójczego na polimerze.

Tak więc, kwestia środków konserwujących stosowanych w chemii polimerów jest bardzo istotnym zagadnieniem i stanowi obecnie przedmiot intensywnych badań na całym świecie.

LITERATURA

- Göbber Ch., Schichtel M., Nonninger R.: *Farbe Lack* 2002, 7, 20.
- Bujarek J., Kamińska E.: *Informacje Branżowe Przemysłu Farb i Lakierów* 1974, 65.
- Gillat J.: *Polym Paint Col. J.* 2003, 193, 21.
- Pianoforte K.: *Coat. World* 2003, 8, nr 5, 30.
- <http://europa.eu.int/comm/environment/biocides/> (oficjalna strona internetowa Komisji Europejskiej).
- Gillat J.: *Second Asia-Pacific Conference „Advances in Coatings, Inks and Adhesives Technology”*, 11—13 maja 1992 r., Singapur, Paint Research Association, Paper 14.
- Diehl K. H.: odsyłacz [6], Paper 16.
- Ping Kwong Chan: odsyłacz [6], Paper 13.
- Edge M., Allen N. S., Turner D., Robinson J., Seal K.: *Prog. Org. Coat.* 2001, 43, 10.
- D'Arcy N.: *Plast. Additives Compounding* 2001, 12.
- Garije S. S., Jain V. K.: *Coord. Chem. Rev.* 2003, 236, 35.
- Voulvoulis N., Scrimshaw M. D., Lester J. N.: *Chemosphere* 2002, 47, 789.
- Anonim: *Plast. Additives Compounding* 2000, 20.
- Ushida M.: *Chem. Ind.* 1995, 46, 48.
- Kawahara K., Tsuruda K., Morishita M., Ushida M.: *Dental Mat.* 2000, 16, 452.
- Russel A. D., Hugo W. B.: *Prog. Med. Chem.* 1994, 31, 351.
- Fraser J. F., Bodman J., Sturgess R., Faoagali J., Kimble R. M.: *Burns* 2004, 30, 35.
- Bielański A.: „Podstawy chemii nieorganicznej” PWN, Warszawa 1987, str. 940—957.
- Brunt K.: *Polym. Paint Col. J.* 1996, 186, 15.
- Anonim: *Plast. Additives Compounding* 2001, 20.
- McCann M., Coyle B., Briody J., Bass F., O’Gorman N., Deveureux M., Kavanagh K., McKee V.: *Polyhedron* 2003, 22, 1595.
- Nomiya K., Yoshizawa A., Tsukagoshi K., Kasuga N. Ch., Hirakawa S., Watanabe J.: *J. Inorg. Biochem.* 2004, 98, 46.
- Nomiya K., Tsuda K., Sudoh T., Oda M.: *J. Inorg. Biochem.* 1997, 68, 39.
- Niemietz Ch. M., Tyerman S. D.: *FEBS Letters* 2002, 531, 443.
- Ishitani T.: w pracy zbiorowej „Foods and Packaging Materials”, Chem. Int. (red. Ackermann P., Jaegerstaal M., Ohlsson T.), Letchworth, UK, Royal Soc. of Chemistry, 1995, 177.
- Inoue Y., Hoshino M., Takahashi H., Noguchi T., Murata T., Kanzaki Y., Hamashima H., Sasatsu M.: *J. Inorg. Biochem.* 2002, 92, 37.
- Rivera-Garza M., Olugin M. T., Garcia-Sosa I., Alcantara D., Rodriguez-Fuentes G.: *Micropor. Mesopor. Mat.* 2000, 39, 431.
- Appendini P., Hotchkiss J. H.: *Innov. Food Sci. Emerging Technol.* 2002, 3, 113.
- Brody A.: w pracy zbiorowej „Active Packaging for Food Application” (red. Strupinsky E., Klein L., Brody A.), Lancaster, PA Technomic Publishing Co., 2001.
- Yoshida K., Tanagawa M., Matsumoto S., Atsuta M.: *Eur. J. Oral Sci.* 1999, 107, 290.
- Simmons J.: *Plast. Additives Compounding* 2001, 16.
- Verkholtantser V. V.: *Europ. Coat. J.* 2000, nr 4, 56.
- Alder F.: *Am. Soc. Agricult. Eng.* 2002, 9, 1 (www.asae.org).
- Jeon H-J., Yi S-Ch., Oh S-G.: *Biomaterials* 2003, 24, 4921.
- Vermeiren L., Devlieghere F., van Beest M., de Kruijff N., Debevere J.: *Trends Food Sci. Technol.* 1999, 10, 77.
- Anonim: *Tworzywa Środowisko* 2003, 2, nr 12, 43.
- Jia Z., Shen D., Xu W.: *Carbohydr. Res.* 2001, 333, 1.
- Quintavalla S., Vicini L.: *Meat Sci.* 2002, 62, 373.
- Lewandowski K.: *Lakiernictwo Przem.* 2002, 2, 11.
- Thölmann D., Kossmann B., Sosna F.: *Europ. Coating J.* 2003, nr 1—2, 16.
- Kenawy E-R., Abdel-Hay F. I., El-Shanshoury, El-Nawehy M. H.: *J. Controlled Release* 1998, 50, 145.
- Senuma M., Tashiro T., Iwakura M., Kaeriyama K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1989, 37, 2837.
- Borman S.: *Chem. Eng. News* 2002, June 10, 36.
- Pat. USA* 5 451 369 (1995).
- Pat. USA* 5 573 797 (1996).
- Weng Y., Chen M., Chen W.: *Lebensmittel Wiss Technol.* 1999, 32, nr 4, 191.
- An D., Kim Y., Lee S., Paik H., Lee D.: *Food Sci. Technol.* 2000, 9, nr 1, 14.
- James N. R., Jayakrishnan A.: *Biomaterials* 2003, 24, 2205.