

POLIMERY

CZASOPISMO POŚWIĘCONE CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

Elastomery o właściwościach biobójczych Cz. 1. Przegląd literaturowy

Kazimierz Dąbrowski^{1),*}, Urszula Pawłowska¹⁾, Cezary Dębek¹⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2019.6.1

Streszczenie: Artykuł stanowi przegląd literaturowy dotyczący zastosowań elastomerów biobójczych w zapobieganiu infekcjom. Opisano przyczyny infekcji bakteryjnych, zwłaszcza wywoływanych przez bakterie wielooporne, a także sposoby im zapobiegania. Scharakteryzowano stosowane rodzaje powłok biobójczych. Przedstawiono działanie elastomerów o właściwościach biobójczych, a także wymagania związane z technologią gumy, które musi spełniać substancja biobójcza stosowana w elastomerach.

Słowa kluczowe: elastomery biobójcze, powłoki antibakteryjne, bakterie wielooporne, nanosrebro.

Elastomers with biocidal properties

Part 1. Literature review

Abstract: The article is a review of the literature on the use of biocidal elastomers in the prevention of infections. The causes of bacterial infections, especially those induced by multi-resistant bacteria, as well as ways of preventing infections have been described. The types of commonly used biocidal coatings were characterized. Moreover, elastomers with biocidal properties and their effects have been described. The requirements related to the rubber technology, which must be met by a biocidal substance used in elastomers, were also presented.

Keywords: biocidal elastomers, antibacterial coatings, multi-resistant bacteria, nano-silver.

Każdego dnia człowiek styka się z milionami bakterii i wirusów. Bytują one w organizmach ludzi i zwierząt [1] oraz w środowisku wody, gleby i powietrza. Wiele z nich to drobnoustroje chorobotwórcze [2]. Dużym problemem jest rozprzestrzenianie się infekcji wywołanych przez te drobnoustroje, zwłaszcza w warunkach szpitalnych [3–9]. Jest to związane z rosnącą opornością bakterii na antybiotyki i antyseptyki [10] oraz dużą przeżywalnością

bakterii na suchych powierzchniach (nawet do 50 miesięcy – *Salmonella typhimurium*) [11].

Opracowywane są różne sposoby zapobiegania infekcjom, np. przy użyciu środków do dezynfekcji lub na drodze fizycznej i/lub chemicznej modyfikacji powierzchni za pomocą powłok antibakteryjnych wykonanych z polimerów [3, 4, 8, 12–24]. Środki stosowane w polimerowych powłokach o właściwościach biobójczych to m.in. antybiotyki, srebro, miedź, złoto, tlenek cynku, ditlenek tytanu, czwartorzędowe sole amoniowe, *N*-halaminy, nanocząstki [3, 12, 17, 18, 24–30]. Stwierdzono jednak, że bakterie wytwarzają oporność również na te środki biobójcze, m.in. na srebro [4, 31–33]. Ważnym czynnikiem uwzględnianym na etapie projek-

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

^{*} Autor do korespondencji; e-mail: k.dabrowski@impib.pl

towania powłoki antybakteryjnej jest także wpływ środowiska na działanie bakteriobójcze powłoki [3, 34], np. plastry antybakteryjne zawierające cząstki srebra tracą swoje biobójcze właściwości w obecności surowicy krwi [35], a dezynfekujące chusteczki nasączone alkoholem powodują dezaktywację różnych samodezynfekujących się powierzchni [34].

Aktywność biobójcza powłok jest badana przede wszystkim *in vitro*, ale konieczne są także dokładne badania *in vivo* [12, 36, 37].

Szczególną grupę polimerów stanowią elastomery, na których powierzchni bakterie bytują chętniej (występuje większa adherencja niż na powierzchniach gładkich) [38, 39], przy czym niektóre elastomery, m.in. kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy (NBR), kauczuk etylenowo-propylenowo-dienowy (EPDM) i kauczuk naturalny (NR), wykazują właściwości bakteriobójcze i/lub bakteriostatyczne [39–43].

W artykule przedstawiono przegląd literatury dotyczącej elastomerów charakteryzujących się biobójczymi właściwościami. W drugiej części artykułu będą przedstawione wyniki badań mieszanek kauczukowych (EPDM, NBR) modyfikowanych za pomocą nanocząstek srebra immobilizowanych na wielościennych nanorurkach węglowych i haloizycie.

SPOSOBY ZAPOBIEGANIA INFEKCJOM

Bakterie i inne drobnoustroje towarzyszą ludziom na każdym etapie życia. W ciele człowieka występują zarówno te pożyteczne, jak i szkodliwe bakterie, stanowiące florę fizjologiczną [1] lub patologiczną [2]. Ciało ludzkie, składające się z ok. 10^{13} komórek, zwykle zawiera ok. 10^{14} bakterii stanowiących florę fizjologiczną [1]. Człowiek może zarażać nawet nieświadomie, np. jako niechoryjący nosiciel, albo gdy infekcja przebiega bezobjawowo. Drobnoustroje chorobotwórcze mogą przetrwać na suchej powierzchni nawet wiele miesięcy (*Streptococcus pneumoniae* 1–20 dni, *Escherichia coli* 1,5 godziny–16 miesięcy, *Staphylococcus aureus*, w tym MRSA, 7 dni–7 miesięcy, *Pseudomonas aeruginosa* 6 godzin–16 miesięcy, *Salmonella typhimurium* 10 dni–50 miesięcy, rotawirus 6–60 dni) [11]. Na przeżywalność bakterii wpływają różne czynniki, m.in.: warunki (kwasowość środowiska, obecność wody, światła, wysoka temperatura, wilgotność), chropowatość powierzchni, zdolność bakterii do tworzenia biofilmu [11].

Do znanych metod dekontaminacji drobnoustrojów [44] można zaliczyć:

- sanityzację – usuwanie zabrudzeń i zanieczyszczeń, w tym większości drobnoustrojów (mycie, odkurzanie, malowanie);

- aseptykę – sposób postępowania mający na celu zapobieganie zakażeniom tkanek i skażeniom jałowych powierzchni przez niedopuszczenie do przedostawania się drobnoustrojów do określonego środowiska, stosowanie wyłącznie wyjałowionych materiałów i narzędzi;

- antyseptykę – odkażanie skóry, błon śluzowych, uszkodzonych tkanek przy użyciu preparatów niedziałających szkodliwie na tkanki ludzkie; stosowane substancje chemiczne to: alkohole, chlorheksydyna, jodofory, triklosan, heksachlorofen, nadtlenuk wodoru, dichlorowodorek oktenidyny;

- dezynfekcję – proces powodujący zniszczenie form wegetatywnych drobnoustrojów, może być prowadzony metodami termicznymi, termiczno-chemicznymi lub chemicznymi; stosowane związki chemiczne: związki fenolowe, związki chloru, aldehydy (mrówkowy, glutarowy, *o*-ftalowy), kwas nadoctowy, nadtlenuk wodoru, inne związki nadtlenowe (nadborań sodu, nadsiarczan potasu), alkohole (etylowy, izopropylowy), jodofory, czwartorzędowe sole amoniowe;

- sterylizację – proces powodujący zniszczenie wszystkich żywych form drobnoustrojów, może być prowadzony metodą wysokotemperaturową (temperatura 100–190 °C; czynniki: bieżąca para wodna, para wodna w warunkach nadciśnienia, suche gorące powietrze, promieniowanie podczerwone) lub niskotemperaturową (temperatura 25–70 °C; czynniki: tlenek etylenu, formaldehyd, ozon, plazma gazowa, promieniowanie jonizujące).

Niektóre drobnoustroje są jednak odporne na działanie typowych środków antyseptycznych i dezynfekujących, a walkę z zakażeniami utrudnia wytworzona oporność bakterii na liczne antybiotyki [7, 10, 41, 45–50]. Do grupy bakterii opornych należą przede wszystkim: *Klebsiella pneumoniae*, *Staphylococcus aureus*, *Acinetobacter* spp., *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*. Infekcje spowodowane tymi bakteriami mogą mieć ciężki przebieg, generować wysokie koszty leczenia, a nawet prowadzić do śmierci. Do wielu zakażeń bakteriami opornymi dochodzi w szpitalach, zwłaszcza na oddziałach intensywnej terapii [5, 9]. Według danych WHO z powodu zakażeń szpitalnych wywołanych bakteriami opornymi na wiele antybiotyków dochodzi do 25 tys. zgonów rocznie w Europie, 23 tys. w USA i aż 80 tys. w Chinach. W Polsce w szpitalach województw mazowieckiego i podlaskiego od 2015 roku występuje epidemia *Klebsiella pneumoniae*, szczep New Delhi, „superbakterii” odpornej na wszystkie antybiotyki [6, 7]. Jednym z celów strategicznych ograniczania zjawiska antybiotykooporności (oporności na antybiotyki) jest zmniejszenie liczby zakażeń i zapobieganie im na drodze odpowiednich procedur sanitarnych, higienicznych i profilaktycznych [45]. W wypadku infekcji szpitalnych bakterie są często roznoszone na rękach personelu [4, 7, 24, 51, 52]. Inne przyczyny zakażeń szpitalnych to m.in. niejałowy sprzęt medyczny i niemedyczny, skażone otoczenie chorego (prawdopodobieństwo zachorowania jest dwukrotnie większe w sali, w której wcześniej leżał chory zakaźnie pacjent) [4, 7, 24, 34]. Duże znaczenie ma więc odpowiednie zabezpieczenie przed kolonizacją przez bakterie powierzchni przedmiotów i urządzeń, z którymi kontakt mają personel i pacjenci.

Liczne bakterie, m.in. *Pseudomonas aeruginosa* oraz *Escherichia coli*, wytwarzają tzw. biofilm utrudniający działanie antybiotyków i antyseptyków [3, 9, 13, 14, 38, 41, 47, 53, 54]. Wszechobecny biofilm tworzy się w wilgotnym, niesterylnym środowisku, wykazuje adhezję do powierzchni zarówno biologicznych, jak i nieożywionych [55]. Jego powstawanie jest złożonym procesem rozpoczynającym się od zaciepienia pojedynczych komórek bakterii [8, 55, 56]. Czas trwania tego procesu zależy od środowiska, powierzchni oraz szczepu/rodzaju bakterii [55]. Odporność biofilmu na działanie antyseptyków i antybiotyków rośnie wraz z upływem czasu – im starszy biofilm, tym bardziej odporny na działanie różnych środków [55]. Zdolność bakterii do przylegania do powierzchni, czyli adherencja, zależy m.in. od [12]:

- powierzchni – jej ładunku, hydrofobowości, geometrii (mikro- i nanochropowatości) i morfologii warstwy wierzchniej;
- materiału, z którego jest wykonany dany przedmiot – jego właściwości fizycznych i chemicznych (m.in. hydrofobowości/hydrofilowości, obecności wolnych grup funkcyjnych);
- warunków środowiskowych – pH, temperatury, wilgotności, obecności elektrolitów;
- bakterii – Gram-dodatnia czy Gram-ujemna, gatunku, rodzaju, kształtu.

Badano przeżywalność i kolonizację bakterii Gram-dodatnich (m.in. *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes*) i Gram-ujemnych (m.in. *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella enteritidis*) na powierzchniach różnych materiałów, m.in.: materiałów opakowaniowych (tektura, tworzywa polimerowe) [57], materiałów przeznaczonych do kontaktu z żywnością (szkło, aluminium, stal nierdzewna, polipropylen, poliwęglan, polietylen, teflon, nylon, guma) [41, 47, 53, 55], lekarstw w postaci syropu i ich opakowań [58], cewników urologicznych (kauczuk naturalny, kauczuk silikonowy, guma pokryta teflonem) [47, 59, 60]. Podczas przechowywania w odpowiednich warunkach (mała wilgotność i temperatura poniżej 25 °C) opakowania tekturowe lepiej zabezpieczały żywność przed zakażeniem bakteriami niż opakowania z tworzyw polimerowych, ograniczenie powierzchniowych zanieczyszczeń na powierzchniach kartonu było wynikiem uwięzienia komórek drobnoustrojów we włóknach i porach materiału opakowaniowego oraz ich obumarcia z powodu braku wody i składników odżywczych [57]. Bakterie przeżywały i tworzyły biofilm na powierzchniach z tworzyw polimerowych, gumy, metali i szkła [40, 61], ze względu na występujące na nich bruzdy i pęknięcia, będące dogodnym siedliskiem bakterii. Biofilmy powstałe na tych materiałach były odporne na działanie antyseptyków, takich jak: chlor, jod, czwartorzędowe sole amoniowe [38]. Porowatość i chropowatość powierzchni zazwyczaj zwiększały adhezję i przeżywalność bakterii. Ponieważ biofilm jest trudny do usunięcia i odporny na działanie wielu środków biobójczych, w celu zapobiega-

nia rozprzestrzenianiu się chorób dąży się do zmniejszenia przylegania bakterii i hamowania wzrostu biofilmu (działanie efektywniejsze niż zabijanie) [15]. Znane są następujące strategie zapobiegania adhezji drobnoustrojów do powierzchni mających kontakt z żywnością [55]:

- modyfikacja chemiczna powierzchni za pomocą hydrofilowych polimerów i tlenków metali, przyłączanie cząsteczek związków utrudniających tworzenie biofilmu, takich jak poli(tlenek etylenu), adsorpcja środków powierzchniowo czynnych i niektórych białek, m.in. albuminy;
- działanie środkami przeciwdrobnoustrojowymi – malowanie farbami uwalniającymi biocydy zapobiegające tworzeniu się biofilmu, dodawanie inhibitorów bakterii do folii i powłok, adsorpcja peptydów przeciwdrobnoustrojowych, np. nizyny;
- optymalizacja projektowania sprzętu – zmiana właściwości fizycznych i chemicznych powierzchni; konstrukcja zapewniająca zwiększoną odporność na czyszczenie, mogące powodować korozję i powstawanie mikrodefektów.

Projektowanie powierzchni przeznaczonych do kontaktu z żywnością, odpornych na zanieczyszczenie bakteriami, wymaga uwzględnienia wielu czynników, np. właściwości materiału oraz jego podatności na czyszczenie. Na przykład szkło jest gładkie i odporne na korozję, a stal nierdzewna bardziej odporna na uderzenia niż szkło, ale wrażliwa na korozję. Z kolei guma jest podatna na destrukcję, np. pod wpływem działania ozonu, tlenu, promieniowania UV oraz temperatury mogą się na niej tworzyć spękania, w których gromadzą się bakterie [55].

POWŁOKI BIOBÓJCZE

Licznym przedmiotom używanym przez ludzi w codziennym życiu nadaje się właściwości aseptyczne, bakteriobójcze lub bakteriostatyczne. W celu uzyskania takiego efektu stosuje się różnego rodzaju powłoki o właściwościach bakteriobójczych lub ograniczających powstawanie biofilmu [3, 4, 8, 12–24, 62]:

- uwalniające środek bakteriobójczy – mogą być nanoszone za pomocą technik malarskich lub wiązane kowalencyjnie, np. przy użyciu plazmy; zazwyczaj działają powoli, w warunkach dużej wilgotności stopniowo uwalniają środek biobójczy [21, 63];
 - działające w suchym środowisku na drodze bezpośredniego kontaktu [20];
 - antyadhezyjne, np. superhydrofobowe, zapobiegające przyleganiu bakterii i tworzeniu się biofilmu [20].
- Powłoki uwalniające środek biobójczy zawierają m.in. [3, 4, 9, 12, 13, 23, 24, 28, 46]:
- metale w postaci związków jonowych lub nanocząstek srebra, miedzi, złota, cynku, galu, selenu;
 - *N*-halaminy;
 - związki chloru, jodu;
 - nanorurki węglowe, tlenek grafenu;

- antybiotyki (aminoglikozydy, chinolony, penicyliny, tetracykliny, rifamycyny);
- peptydy biobójcze anionowe i kationowe, np. magaininę, nizynę;
- enzymy (lizozym, acylazę);
- organiczne związki kationowe (czwartorzędowe sole amoniowe, chlorheksydyne, oktenidynę, surfaktanty kationowe, chitozan);
- organiczne związki niekationowe (furanony, triklozan);
- inne związki nieorganiczne (związki uwalniające tlenek azotu, zawierające ditlenek tytanu).

Zastosowanie powłok biobójczych, z których substancja biobójcza jest wymywana, wiąże się z następującymi problemami [13–15]:

- uwalnianie substancji czynnej jest tymczasowe, co stwarza możliwość zanieczyszczenia środowiska substancjami toksycznymi;
- substancja czynna może być cytotoksyczna i kumulować się w organizmie człowieka;
- malejące stężenie substancji czynnej może powodować wytworzenie oporności bakterii na zastosowany biocyd.

Kontrolę szybkości uwalniania substancji biobójczej umożliwiają specjalne nośniki, m.in. nanorurki, nanodruki, dendrymery, nanokapsułki, a także zastosowana cienka ochronna warstwa (ang. *thin layer*) innego polimeru, np. poli(kwasu akrylowego) [13, 29, 64].

Do drugiej grupy powłok biobójczych, stanowiących polimery funkcjonalizowane za pomocą substancji aktywnych, np. antybiotyków lub peptydów biobójczych, zabijających bakterie podczas kontaktu [15, 65, 66], należą też polimery zawierające *N*-halaminy [28]. Powłoki takie zawierają m.in. [3, 4, 9, 12, 13, 19, 20, 23, 24]: czwartorzędowe sole amoniowe, szczotki polimerowe, bakteriofagi, enzymy, peptydy biobójcze, ditlenek tytanu.

Trzecią grupę stanowią hydrofilowe powłoki działające pasywnie, zapobiegające osadzeniu się hydrofobowych bakterii na danej powierzchni, ale na nie nieoddziałujące [15].

Powłoki biobójcze mogą też być superhydrofobowe, inspirowane strukturą liścia lotosu [3, 12, 24]. Powierzchnie superhydrofobowe to powierzchnie o kącie zwilżania większym niż 150° (powierzchnia jest hydrofilowa, gdy kąt zwilżania jest mniejszy niż 90° i hydrofobowa, gdy ten kąt jest większy niż 90°). Przyleganie bakterii do powierzchni superhydrofobowych, np. otrzymanych w wyniku modyfikacji plazmowej [24], było znacznie mniejsze niż do powierzchni niemodyfikowanych.

Powłoki antyadhezyjne zawierają m.in. [3, 4, 9, 12, 13, 23, 24, 47, 49]: poli(glikol etylenowy), hydrożele, polimery bipolarne, polidimetylosiloksan, poli(*N*-winylopirolidon), polifenole, polimery fluorowe, białka (albuminę).

Ze względu na wady i zalety wymienionych grup powłok coraz częstszym rozwiązaniem są powłoki wielofunkcyjne [8, 13, 21, 36], jednocześnie antyadhezyjne i uwalniające środek biobójczy, albo uwalniające środek biobójczy i działające podczas kontaktu [64]. Mogą też

jednocześnie zawierać różne rodzaje uwalnianych środków biobójczych, np. srebro łącznie z innymi metalami, antybiotykami [26, 64], dzięki czemu jeden środek biobójczy może działać w chwili, gdy drugi nie wykazuje już aktywności biobójczej.

W ostatnich latach zbadano wiele rodzajów powłok antybakteryjnych o dużym potencjale w testach *in vitro* (na kulturach bakteryjnych). Niestety mało informacji dotyczy ich sprawdzonego działania *in vivo*, w próbach klinicznych [4, 13], w których badany jest także wpływ środowiska na działanie bakteriobójcze powłoki [8, 12, 34, 35].

Niezbędne jest również przeprowadzenie standaryzowanych badań stabilności powłoki w powiązaniu z jej właściwościami antybakteryjnymi, zwłaszcza w wypadku zastosowań długotrwałych [3, 13].

Daną powierzchnię można zmodyfikować za pomocą plazmy w celu nadania jej lub zwiększenia działania bakteriobójczego [13, 16, 26, 27, 49]. Techniki plazmowe łączą w sobie m.in.: łatwość przygotowania materiału do modyfikacji, dużą wszechstronność, kontrolę składu produktu, brak ograniczeń termodynamicznych, sterylność powierzchni w trakcie i po modyfikacji oraz możliwość osadzania różnych substancji na skalę komercyjną. Są tanie i nie wymagają użycia rozpuszczalników [13, 67–86].

Procesy plazmowe stosowane w odniesieniu do powłok antybakteryjnych [13] obejmują:

- napylenie – bombardowanie jonowe polepsza mieszalność składników, np. nanonapełniaczy, spójność i przyczepność powłok biobójczych [67–71];
- implantację – wprowadzenie dodatkowych atomów pierwiastków poprawia m.in. właściwości biobójcze, odporność na korozję [72–74];
- osadzanie – materiał osadzany plazmowo może zawierać środki biobójcze [67, 75, 76];
- fizyczną modyfikację powierzchni materiału – utworzenie powierzchni superhydrofobowej [77–81];
- funkcjonalizację – procesy plazmowe umożliwiające wprowadzanie różnych grup funkcyjnych, np. aminowych, hydroksylowych i karboksylowych, które można wykorzystać np. do immobilizacji cząsteczek substancji biobójczej [75, 82–86].

ELASTOMERY BIOBÓJCZE

Pod względem budowy i sposobu działania polimery o właściwościach biobójczych można podzielić na trzy grupy [9, 15, 18, 20, 23, 24, 65]:

- biocydy polimerowe – polimery utworzone z monomerów o właściwościach biobójczych (zawierające grupy aminowe, sulfonowe, karboksylowe lub hydroksylowe); substancjami biobójczymi są tu np. *N*-halaminy, czwartorzędowe sole amoniowe. Działanie biobójcze makrocząsteczki jest jednak słabsze niż monomeru, przede wszystkim ze względu na efekt zawady przestrzennej i małą ruchliwość łańcucha;

– polimery biobójcze – cała makrocząsteczka wykazuje właściwości biobójcze, wiele z nich zawiera biocydy kationowe (guanidynę, grupy fosfoniowe, czwartorzędowe sole amoniowe);

– polimery uwalniające środek biobójczy – polimer jest nośnikiem substancji biobójczej, np. srebra, chlorheksydyny, triklosanu, antybiotyku.

Polimer wykazujący właściwości biobójcze powinien być [23] nietoksyczny dla człowieka, stabilny (niezmieniający swoich właściwości) w warunkach długotrwałego stosowania oraz przechowywania – nie powinien ulegać rozkładowi ani emitować szkodliwych substancji podczas użytkowania, powinien być odporny na starzenie oraz aktywny bakteriobójczo względem szerokiego spektrum bakterii. Synteza takiego polimeru powinna być prosta i tania.

Elastomery to polimery wykazujące dużą elastyczność. Pod wpływem siły ulegają odkształceniu przynajmniej o 100, a nawet 1000 %, a po jej ustąpieniu wracają do niemal oryginalnego kształtu i właściwość tę zachowują w szerokim zakresie temperatury [87]. Do elastomerów zalicza się wszelkiego rodzaju gumy, czyli usieciowane kauczuki zmodyfikowane różnymi dodatkami. Rozróżniamy gumę naturalną produkowaną z kauczuków naturalnych (NR) oraz gumy syntetyczne otrzymywane z kauczuków syntetycznych, takich jak: izoprenowe (IR), butadienowe (BR), butadienowo-styrenowe (SBR), etylenowo-propylenowo-dienowe (EPDM), butadienowo-akrylonitrylowe (nitrylowe, NBR), izobutenowo-izopropenowe (butylowe, IIR), chlorowane izobutenowo-izopropenowe (chlorobutylowe, CIIR), bromowane izobutenowo-izopropenowe (bromobutylowe, BIIR), chloroprenowe (CR), karboksylowane butadienowo-akrylonitrylowe (XNBR), silikonowe (Q), fluorowe (FKM), uwodornione butadienowo-akrylonitrylowe (HNBR), epichlorohydrynowe (CO), akrylowe (ACM) oraz chlorowany polietylen (CM) i chlorosulfonowany polietylen (CSM) [88].

Gumy są materiałami wieloskładnikowymi, w stanie surowym (przed wulkanizacją) stanowią mieszanki kauczukowe. Podstawowymi składnikami mieszanek kauczukowych są: kauczuk, zespół sieciujący, napelniacz, miękczacz, antyutleniacz, antyozonant i inne środki pomocnicze [89, 90].

Kauczuki mogą być sieciowane różnymi metodami, m.in. radiacyjnie lub za pomocą zespołu sieciującego [91]: siarkowego, nadtlenkowego, tlenków metali i żywic reaktywnych.

Dobór zespołu sieciującego powinien uwzględniać rodzaj kauczuku, metodę wulkanizacji, wymiary otrzymywanego elementu (szczególnie jego grubość) oraz planowane właściwości wulkanizatu, w tym wpływ na zdrowie użytkowników.

Napelniacze najczęściej wykorzystywane w elastomerach to [89, 92, 93]: sadza, krzemionka, krzemiany i gli-nokrzmiany (np. talk, mika, kaolin, montmorylonit, haloizyt) i kreda.

Elastomery o właściwościach biobójczych to przede wszystkim polimery uwalniające środki biobójcze [94, 95].

Ze względu na specyfikę technologii gumy substancja biobójcza stosowana w wyrobach gumowych musi wykazywać [43, 96–99] m.in.: technologiczną mieszalność z pozostałymi składnikami mieszanki kauczukowej, ograniczoną reaktywność chemiczną wobec pozostałych składników mieszanki, brak wpływu na przebieg wulkanizacji, dużą stabilność termiczną w warunkach wulkanizacji (warunek konieczny) i małą lotność.

Ważna jest także trwałość biobójczego działania w czasie eksploatacji gumy – utrudnione wymywanie substancji aktywnej i odporność na działanie czynników atmosferycznych.

W elastomerach stosuje się następujące substancje biobójcze: antybiotyki – często osadzone na nośnikach, np. nanorurkach [100]; srebro w postaci związków jonowych lub nanocząstek [43, 64, 94, 95, 101–106]; inne metale, np. miedź, złoto [39, 60, 107–109]; tlenek cynku [104, 110–113], ditlenek tytanu [94, 114–116]; inne środki biobójcze, np. czwartorzędowe sole amoniowe, ciecze jonowe [12, 15, 37, 41, 42, 104, 117–120]; niektóre białka i peptydy [121, 122]; nanonapelniacze – nanorurki węglowe, haloizyt [101], bentonit [39], tlenek grafenu [123].

Jako środki antybakteryjne często wykorzystuje się nanocząstki, zwłaszcza srebra, złota, miedzi, tlenku cynku, ditlenku tytanu, tlenku glinu, nanocząstki uwalniające tlenek azotu oraz nanorurki węglowe i nanonapelniacze [30, 50, 124]. Wynika to z ich dużej powierzchni właściwej, która powoduje, że właściwości chemiczne i fizyczne nanomateriałów są inne niż właściwości tych materiałów w skali makroskopowej. Nadmierne używanie nanomateriałów może być jednak niebezpieczne dla ludzi [50, 125–129] i środowiska przyrodniczego [50, 129], np. masowe wykorzystywanie materiałów zawierających nanocząstki srebra, prowadzące do uwalniania srebra do środowiska, wiąże się z rosnącą odpornością bakterii na jego działanie [33, 50].

W wypadku elastomerów duże znaczenie ma też dyspersja napelniacza, wpływająca m.in. na właściwości fizykomechaniczne i bakteriobójcze wyrobu. Nanocząstki często ulegają aglomeracji lub agregacji, przez co działanie bakteriobójcze jest ograniczone. Z tego powodu środki biobójcze, takie jak antybiotyki czy nanocząstki metali, są często immobilizowane na nośnikach nieulegających aglomeracji lub agregacji [124, 130–134]. Równomierne rozłożenie środka biobójczego w elastomerze poprawia efektywność jego działania. Innym rozwiązaniem jest zastosowanie lateksu zamiast kauczuku [94, 102, 103, 112, 121, 135, 136]. W wypadku kauczuków zawierających srebro lub miedź problemem jest też właściwy dobór zespołu sieciującego [96–99, 137, 138]. Srebro reaguje z siarką, co prowadzi do jego dezaktywacji, wulkanizacja za pomocą siarkowego zespołu sieciującego jest więc niekorzystna. Nanocząstki metali, np. miedzi, mogą także powodować przyspieszone starzenie gumy w wyniku utleniania [139, 140]. Zjawisko degradacji gumy pod wpływem związków miedzi jest znane od dawna [141, 142], okazało się, że także nanocząstki miedzi katalizują termo- i oksydegradację gumy [143].

W wypadku użycia cieczy jonowych problemem może być ich wpływ na kinetykę wulkanizacji, ponieważ mogą one działać m.in. jako promotory sieciowania [117, 144–146].

Literatura dotycząca elastomerów biobójczych nie jest zbyt obszerna. Dostępne w handlu, dodawane do wyrobów gumowych substancje biobójcze, np. Surfaccine®, Microban®, SteriTouch®, Silvadur™, bio-hygienic®, zawierają najczęściej srebro lub triklosan. Patenty dotyczące gumy o właściwościach antybakteryjnych to głównie opisy mieszanek kauczukowych zawierających substancje biobójcze na bazie srebra [96–99, 137, 138, 147, 148]. Jednak ze względu na rosnącą odporność bakterii na działanie srebra potrzebne jest opracowanie elastomerów modyfikowanych za pomocą różnych innych substancji biobójczych o wielofunkcyjnym działaniu.

PODSUMOWANIE

Rosnące ryzyko poważnych infekcji wywołanych przez drobnoustroje chorobotwórcze, zwłaszcza bakterie wielooporne, skłania naukowców do badań dotyczących poszukiwania powłok bakteriobójczych.

Istnieje wiele czynników związanych z początkowym przywieraniem bakterii do powierzchni i późniejszą kolonizacją, ale żaden z tych czynników nie jest wyłącznie odpowiedzialny za te zjawiska. Z tego powodu nie ma uniwersalnego rozwiązania, które zapobiegłoby przywieraniu.

Powłoki bakteriobójcze to najczęściej powłoki polimerowe zawierające substancję biobójczą, albo wykazujące właściwości biobójcze związane z budową polimeru.

Prowadzone badania właściwości biobójczych najczęściej obejmują wyłącznie testy *in vitro*, nie uwzględniają przy tym działania użytych środków na organizmy ani czynników środowiskowych. Dlatego jest konieczne przeprowadzenie badań stabilności i czasu działania bakteriobójczego w warunkach użytkowania.

Liczne powłoki biobójcze zawierają nanocząstki, określenie ich wpływu na zdrowie człowieka wymaga dalszych, długotrwałych badań.

Szereg wymagań, które musi spełnić substancja biobójcza stosowana w gumie, ogranicza zakres prowadzonych prac. Większość bakteriobójczych wyrobów gumowych zawiera srebro zarówno w postaci jonowej, jak i nanocząstek, a to rodzi problem oporności bakterii. Zastosowanie srebra w wyrobach gumowych wiąże się również z dostosowaniem m.in. sposobu wulkanizacji. W związku z potencjalnie szkodliwym wpływem nanonapełniaczy na organizmy prowadzone są badania związane z możliwością immobilizacji czynnika biobójczego.

Wyzwaniem jest opracowanie prostej i taniej technologii otrzymywania powierzchni sterylnych, wykazujących właściwości nie tylko bakteriobójcze, ale także wiruso- i grzybobójcze, zapobiegające tworzeniu się biofilmu (np. dzięki właściwościom superhydrofobowym i modyfikacjom powierzchni za pomocą lasera), które mogłyby

być stosowane w warunkach szpitalnych w celu zapobiegania rozprzestrzenianiu się zakażeń.

LITERATURA

- [1] Davis C.P.: "Normal Flora" w "Medical Microbiology" (Ed. Baron S.), Fourth Edition, University of Texas Medical Branch at Galveston, Galveston, Texas 1996, ISBN 0963117211.
- [2] Peterson J.W.: "Bacterial Pathogenesis" w "Medical Microbiology" (Ed. Baron S.), Fourth Edition, University of Texas Medical Branch at Galveston, Galveston, Texas 1996, ISBN 0963117211.
- [3] Adlhart C., Verran J., Azevedo N.F. i in.: *The Journal of Hospital Infection* **2018**, 99, 239.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhin.2018.01.018>
- [4] Weber D.J., Rutala W.A.: *American Journal of Infection Control* **2013**, 41, S31.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ajic.2012.12.005>
- [5] <http://www.antybiotyki.edu.pl/pdf/sprawozdanie-NPOA.pdf> (data dostępu 16.07.2018 r.)
- [6] http://antybiotyki.edu.pl/pdf/NDM_Raport_I_kwartal_2017-05-07-1.pdf (data dostępu 16.07.2018 r.)
- [7] NIK „Zakażenia w podmiotach leczniczych”, 2018.
<https://www.nik.gov.pl/kontrola/P/17/060/LBY/>
- [8] Salwiczek M., Qu Y., Gardiner J. i in.: *Trends in Biotechnology* **2014**, 32, 82.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tibtech.2013.09.008>
- [9] "Biofilm-based Healthcare-associated Infections", vol. II (Ed. Donelli G.), Springer, 2015, ISBN 9783319097817.
- [10] "Antimicrobial Resistance. A Crisis in Health Care" (Eds. Calandra G.B., Mortensen J.E., Jungkind D.L., Fraimow H.S.), ISBN 9781475792034.
- [11] Kramer A., Schwebke I., Kampf G.: *BMC Infectious Diseases* **2006**, 6, 1.
<http://dx.doi.org/10.1186/1471-2334-6-130>
- [12] Campoccia D., Montanaro L., Arciola C.R.: *Biomaterials* **2013**, 34, 8533.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2013.07.089>
- [13] Cloutier M., Mantovani D., Rosei F.: *Trends in Biotechnology* **2015**, 33, 637.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tibtech.2015.09.002>
- [14] Lewis K., Klivanov A.M.: *Trends in Biotechnology* **2005**, 23, 343.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tibtech.2005.05.004>
- [15] Huang K.S., Yang C.H., Huang S.L. i in.: *International Journal of Molecular Sciences* **2016**, 17, 1578.
<http://dx.doi.org/10.3390/ijms17091578>
- [16] Hasan J., Crawford R.J., Ivanova E.P.: *Trends in Biotechnology* **2013**, 31, 295.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tibtech.2013.01.017>
- [17] Alarfaj A.A., Lee H.H., Munusamy M.A. i in.: *Journal of Polymer Engineering* **2016**, 36 (1), 1.
<http://dx.doi.org/10.1515/polyeng-2015-0046>
- [18] Siedenbiedel F., Tiller J.C.: *Polymers* **2012**, 4, 46.
<http://dx.doi.org/10.3390/polym4010046>

- [19] Tiller J.C., Liao C.-L., Lewis K., Klivanov A.M.: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2001**, 98, 5981.
<http://dx.doi.org/10.1073/pnas.111143098>
- [20] Kaur R., Liu S.: *Progress in Surface Science* **2016**, 91, 136. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progsurf.2016.09.001>
- [21] Yu Q., Wu Z., Chen H.: *Acta Biomaterialia* **2015**, 16, 1. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2015.01.018>
- [22] Murata H., Koepsel R.R., Matyjaszewski K., Russell A.J.: *Biomaterials* **2007**, 28, 4870.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.06.012>
- [23] Santos M.R.E., Fonseca A.C., Mendonça P.V. i in.: *Materials* **2016**, 9 (7), 599.
<http://dx.doi.org/10.3390/MA9070599>
- [24] Francolini I., Vuotto C., Piozzi A., Donelli G.: *APMIS Journal of Pathology, Microbiology and Immunology* **2017**, 125, 392.
<http://dx.doi.org/10.1111/apm.12675>
- [25] Cioffi N., Torsi L., Ditaranto N.: *Chemistry of Materials* **2005**, 17, 5255.
<http://dx.doi.org/10.1021/cm0505244>
- [26] Lyutakov O., Goncharova I., Rimpelova S. i in.: *Materials Science and Engineering: C* **2015**, 49, 534.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2015.01.022>
- [27] Palza H.: *International Journal of Molecular Sciences* **2015**, 16, 2099.
<http://dx.doi.org/10.3390/ijms16012099>
- [28] Chylińska M., Kaczmarek H.: *Polimery* **2012**, 57, 3.
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2012.003>
- [29] Agarwal A., Weis T.L., Schurr M.J. i in.: *Biomaterials* **2010**, 31, 680.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.09.092>
- [30] Wang L., Hu C., Shao L.: *International Journal of Nanomedicine* **2017**, 12, 1227.
<http://dx.doi.org/10.2147/IJN.S121956>
- [31] Sütterlin S., Dahlö M., Tellgren-Roth C. i in.: *Journal of Hospital Infection* **2017**, 96, 256.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhin.2017.04.017>
- [32] de Lima e Silva A.A., Ribeiro de Carvalho M.A., de Souza S.A.L. i in.: *Brazilian Journal of Microbiology* **2012**, 43, 1620.
<http://dx.doi.org/10.1590/S1517-83822012000400047>
- [33] Jakobsen L., Andersen A.S., Friis-Møller A. i in.: *International Journal of Antimicrobial Agents* **2011**, 38, 454.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijantimicag.2011.07.005>
- [34] Brühwasser C., Heinrich H., Lass-Flörl C., Mayr A.: *Journal of Hospital Infection* **2017**, 97, 196.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhin.2017.06.022>
- [35] Mulley G., Jenkins A.T.A., Waterfield N.R.: *PLoS One* **2014**, 9, 2.
<http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0094409>
- [36] Glinel K., Thebault P., Humblot V. i in.: *Acta Biomaterialia* **2012**, 8, 1670.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2012.01.011>
- [37] Gottenbos B., van der Mei H.C., Klatter F. i in.: *Biomaterials* **2002**, 23, 1417.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00263-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00263-0)
- [38] Blackman I.C., Frank J.F., Frank F.: *Journal of Food Protection* **1996**, 8, 827.
<http://dx.doi.org/10.4315/0362-028X-59.8.827>
- [39] Przybyłek M., Bakar M., Mendrycka M. i in.: *Materials Science and Engineering: C* **2017**, 76, 269.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2017.03.080>
- [40] Ronner A.B., Wong A.C.L.: *Journal of Food Protection* **1993**, 56, 750.
<https://doi.org/10.4315/0362-028X-56.9.750>
- [41] Badawy H.T., Pasetto P., Mouget J.L. i in.: *Biochemical and Biophysical Research Communications* **2013**, 438, 691. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bbrc.2013.07.120>
- [42] Badawy H., Brunelliere J., Veryaskina M. i in.: *International Journal of Molecular Science* **2015**, 16, 4392.
<http://dx.doi.org/10.3390/ijms16034392>
- [43] Tomaszewska M., Bieliński D.: *Elastomery* **2012**, 16 (1), 3.
- [44] https://www.lekarski.umed.wroc.pl/sites/default/files/mikrobiologia/files/Dezynfekcja_i_sterylizacja.pdf (data dostępu 16.07.2018 r.)
- [45] http://www.antybiotyki.edu.pl/edwa/pdf/EDWA2017_material_prasowy.pdf (data dostępu 16.07.2018 r.)
- [46] *Pat. US 5 906 825* (1999)
- [47] Tuson H.H., Weibel D.B.: *Soft Matter* **2013**, 9, 4368.
<http://dx.doi.org/10.1039/c3sm27705d>
- [48] Aleaghil S.A., Fattahy E., Baei B.: *International Journal of Advanced Biotechnology and Research* **2016**, 7 (4), 1569, ISSN 2278-599X.
- [49] Swartjes J., Sharma P.K., van Kooten T.G. i in.: *Current Medicinal Chemistry* **2015**, 22 (18), 2116.
<http://dx.doi.org/10.2174/0929867321666140916121355>
- [50] Hajipour M.J., Fromm K.M., Ashkarran A.A. i in.: *Trends in Biotechnology* **2012**, 30, 499.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tibtech.2012.06.004>
- [51] <http://www.rynekzdrowia.pl/Serwis-Zakazenia-Szpitalne/Ekspert-80-proc-zakazen-szpitalnych-przenoszonych-jest-przez-dotyk,180146,1015.html> (data dostępu 16.07.2018 r.)
- [52] Pittol M., Tomacheski D., Simoes D.N. i in.: *Materials Research* **2017**, 20, 1266.
<http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0137>
- [53] Parizzi F.S.Q., De Andrade N.J., De Sa Silva C.A. i in.: *Brazilian Archives of Biology and Technology* **2004**, 47, 77.
<http://dx.doi.org/10.1590/S1516-89132004000100011>
- [54] Hibbing M.E., Fuqua C., Parsek M.R. i in.: *Nature Reviews Microbiology* **2010**, 5, 15.
<http://dx.doi.org/10.1038/nrmicro2259>
- [55] Bower C.K., McGuire J., Daeschel M.A.: *Trends in Food Science and Technology* **1996**, 7, 152.
[http://dx.doi.org/10.1016/0924-2244\(96\)81255-6](http://dx.doi.org/10.1016/0924-2244(96)81255-6)
- [56] Whitehead K.A., Verran J.: *Current Opinion in Food Science* **2015**, 2, 84.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cofs.2015.02.003>

- [57] Siroli L., Patrignani F., Serrazanetti D.I. i in.: *Frontiers in Microbiology* **2017**, 5, 1.
<http://dx.doi.org/10.3389/fmicb.2017.02606>
- [58] Egwari L.O., Taiwo M.A.: *West Indian Medical Journal* **2004**, 53, 164.
- [59] Sugarman B.: *Urological Research* **1979**, 10, 37.
<https://doi.org/10.1007/BF00256522>
- [60] *Pat. US 4 603 152* (1986)
- [61] Vizcarra I.A.: "Strategies Underlying Bacterial Survival on Surfaces" PhD thesis, ETH Zurich 2015.
- [62] Singha P., Locklin J., Handa H.: *Acta Biomaterialia* **2017**, 50, 20.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2016.11.070>
- [63] Komnatnyy V.V., Chiang W., Tolker-Nielsen T. i in.: *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, 53, 439.
<http://dx.doi.org/10.1002/anie.201307975>
- [64] Dallas P., Sharma V.K., Zboril R.: *Advances in Colloid and Interface Science* **2011**, 166, 119.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2011.05.008>
- [65] Sobczak M., Dębek C., Olędzka E., Kozłowski R.: *Molecules* **2013**, 18, 14 122.
<http://dx.doi.org/10.3390/molecules181114122>
- [66] Sobczak M., Olędzka E., Dębek C.: *Engineering of Biomaterials/Inżynieria Biomateriałów* **2011**, 106–108, 30.
- [67] Cloutier M., Tolouel R., Lesage O. i in.: *Biointerphases* **2014**, 9 (2), 029013.
<http://dx.doi.org/10.1116/1.4871435>
- [68] Serrano C., García-Fernández L., Fernández-Blazquez J.P. i in.: *Biomaterials* **2015**, 52, 291.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2015.02.039>
- [69] Bieliński D.M., Ostaszewska U., Jagielski J.: *Polimery* **2014**, 59, 416.
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.416>
- [70] Alves M.J., Grenho L., Lopes C. i in.: *Materials Science and Engineering: C* **2018**, 92, 840.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2018.07.045>
- [71] Bandzierz K.S., Reuvekamp L.A.E.M., Przybytniak G. i in.: *Radiation Physics and Chemistry* **2018**, 149, 14.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.12.011>
- [72] Jin G., Qin H., Cao H. i in.: *Biomaterials* **2014**, 35, 7699.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.05.074>
- [73] Zhao X., James M.I., Li W.K. i in.: *Acta Biomaterialia* **2014**, 10, 544.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2013.10.012>
- [74] Kondyurin A.: *Materials* **2018**, 11 (5), 657.
<http://dx.doi.org/10.3390/ma11050657>
- [75] Vasilev K., Griesser S.S., Griesser H.J.: *Plasma Processes and Polymers* **2011**, 8, 1010.
<http://dx.doi.org/10.1002/ppap.201100097>
- [76] Zimmermann R., Pfuch A., Horn K. i in.: *Plasma Processes and Polymers* **2011**, 8, 295.
<http://dx.doi.org/10.1002/ppap.201000113>
- [77] Qin W., Meng J., Wang Y.: *Surface and Interface Analysis* **2017**, 49, 1008.
<http://dx.doi.org/10.1002/sia.6261>
- [78] Xiong Q., Zhu L., Ji S. i in.: *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **2018**, 25, 272.
<http://dx.doi.org/10.1109/TDEI.2018.006677>
- [79] Vazirinasab E., Jafari R., Momen G., Carreira T.: *Materials Science Forum* **2018**, 941, 1808.
<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.941.1808>
- [80] Dahan R.M., Sarip M.N., Ling Y.S. i in.: *Advanced Materials Research* **2013**, 626, 317.
<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.626.317>
- [81] Ercan U.K., Ibiş F., Dikyol C. i in.: *PLoS One* **2018**, 13 (9), e0202703.
<http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0202703>
- [82] Vaz J.M., Michel E.C., Chevallier P. i in.: *Journal of Biomaterials and Tissue Engineering* **2014**, 4, 1.
<http://dx.doi.org/10.1166/jbt.2014.1262>
- [83] Gozdek T., Siciński M., Bieliński D.M. i in.: *Elastomery* **2017**, 21 (1), 12.
- [84] Yorsaeng S., Pornsunthorntawe O., Rujiravanit R.: *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **2012**, 32, 1275. <http://dx.doi.org/10.1007/s11090-012-9405-9>
- [85] Poikelispaa M., Das A., Dierkes W.K. i in.: *Proceedings ACS Rubber Division Meeting* **2011**, 53, 1.
- [86] Basuli U., Palaninathan E., Chaki T.K. i in.: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2018**, 18, 4621.
<http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2018.15268>
- [87] Gent A.N.: "The Science and Technology of Rubber" 4th Edition (Eds. Mark J., Erman B., Roland M.), Elsevier Inc., 2013, str. 1–26, ISBN 9780123945846.
- [88] Praca zbiorowa: „Guma. Poradnik inżyniera i technika”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1981, ISBN 83-204-0201-8.
- [89] Rodgers B., Waddell W.: "The Science and Technology of Rubber", 4th Edition (Eds. Mark J., Erman B., Roland M.), Elsevier Inc., 2013, str. 417–471, ISBN 9780123945846.
- [90] De S.K., White J.R.: „Poradnik technologia gumy”, IPG Stomil, Piastów 2003.
- [91] Coran A.Y.: "The Science and Technology of Rubber", 4th Edition (Eds. Mark J., Erman B., Roland M.), Elsevier Inc., 2013, str. 337–381, ISBN 9780123945846.
- [92] Dębek C.: „Kompozycje napełniaczy mineralnych do gumowych wyrobów wytłaczanych”, Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Toruń 2014.
- [93] Magryta J., Dębek C., Potocki K. i in.: „Napełniacze węglowe we wzmacnianiu elastomerów”, IPG Stomil, Piastów 2006.
- [94] Rathnayake I.U., Ismail H., De Silva C.R. i in.: *Iranian Polymer Journal* **2015**, 24, 1057.
<http://dx.doi.org/10.1007/s13726-015-0393-5>
- [95] Zhang Y., Xue X., Zhang Z. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2014**, 131, 9111.
<http://dx.doi.org/10.1002/app.40746>
- [96] *Pat. US 6 555 599* (2003)
- [97] *Pat. US 7 858 674* (2010)
- [98] *Pat. US 7 060 739* (2006)
- [99] *Pat. US 6 638 993* (2011)

- [100] Bayston R., Milner R.D.G.: *Journal of Clinical Pathology* **1981**, 34, 1057.
<http://dx.doi.org/10.1136/jcp.34.9.1057>
- [101] Fu H., Wang Y., Li X. i in.: *Composites Science and Technology* **2016**, 126, 86.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.02.018>
- [102] Suwatthanarak T., Than-Ardna B., Danwanichakul D. i in.: *Materials Letters* **2016**, 168, 31.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.01.026>
- [103] Guidelli E.J., Kinoshita A., Ramos A.P. i in.: *Journal of Nanoparticle Research* **2013**, 15 (4), 1536.
<http://dx.doi.org/10.1007/s11051-013-1536-2>
- [104] Taptim K., Sombatsompop N.: "Mechanical properties and antimicrobial performance evaluations for silicone rubber compounds", International Conference on Materials Processing Technology 2011, Phuket, Thailand, June 2–3, 2011, str. 266–272.
- [105] Jankauskaitė V., Abzalbekuly B., Lissauskaitė A. i in.: *Materials Science* **2014**, 20, 42.
<http://dx.doi.org/10.5755/j01.ms.20.1.4397>
- [106] Ngo T.D., Le T.M.H., Nguyen T.H. i in.: *International Journal of Polymer Science* **2016**, ID 7478161.
<http://dx.doi.org/10.1155/2016/7478161>
- [107] *Pat. US 5 466 726* (1995)
- [108] Kaali P.: "Antimicrobial Polymeric Composites for Medical Applications", PhD thesis, KTH Chemical Science and Engineering, Stockholm 2011.
- [109] *Pat. US 7 381 751* (2008)
- [110] Gupta A., Srivastava R.: *Ultrasonics Sonochemistry* **2018**, 41, 47.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.09.029>
- [111] Zare E., Pourseyedi S., Khatami M. i in.: *Journal of Molecular Structure* **2017**, 1146, 96.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.05.118>
- [112] Rathnayake W.G.I.U., Ismail H., Baharin A. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2014**, 131, 39–601.
<http://dx.doi.org/10.1002/app.39601>
- [113] Chen X., Wang Z., Wu J.: *Journal of Polymer Research* **2018**, 25, 48.
- [114] Wisutiratanamanee A., Poochinda K., Poompradub S.: *Advanced Powder Technology* **2017**, 28, 1263.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apt.2017.02.014>
- [115] Nituica M.V., Sónmez M., Georgescu M. i in.: *Leather Footwear Journal* **2017**, 17, 39.
<http://dx.doi.org/10.24264/lfj.17.1.5>
- [116] Seentrakoon B., Junhasavasdikul B., Chavasiri W.: *Polymer Degradation and Stability* **2013**, 98, 566.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.11.018>
- [117] Tomaszewska M., Bieliński D.M., Szuster L.: *Elastomery* **2012**, 16 (2), 3.
- [118] Arpornwichanop T., Polpanich D., Thiramanas R. i in.: *International Journal of Biological Macromolecules* **2015**, 81, 151.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.07.063>
- [119] Niltui P., Ranking S., Techangamvong S. i in.: *Advanced Materials Research* **2013**, 747, 451.
<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.747451>
- [120] Melendez-Ortiz H.I., Alvarez-Lorenzo C., Burillo G. i in.: *Radiation Physics and Chemistry* **2015**, 110, 59.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2015.01.025>
- [121] Wattanakaroon W., Akanitkul P., Kaowkanya W. i in.: *materialstoday: PROCEEDINGS* **2017**, 4, 6633.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.178>
- [122] Arpornwichanop T., Polpanich D., Thiramanas R. i in.: *Carbohydrate Polymers* **2014**, 109, 1.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.03.030>
- [123] Liu Y., Wen J., Gao Y. i in.: *Applied Surface Science* **2018**, 436, 624.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.006>
- [124] Chang Y.N., Gong J.L., Zeng G.M. i in.: *Process Safety and Environmental Protection* **2016**, 102, 596.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2016.05.023>
- [125] Zhang L., Jiang Y., Ding Y. i in.: *Journal of Nanoparticle Research* **2010**, 12, 1625.
<http://dx.doi.org/10.1007/s11051-009-9711-1>
- [126] Valerini D., Tammaro L., Di Benedetto F. i in.: *Thin Solid Films* **2018**, 645, 187.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2017.10.038>
- [127] Dimapilis E.A.S., Hsu C.S., Mendoza R.M.O. i in.: *Sustainable Environment Research* **2018**, 28, 47.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.serj.2017.10.001>
- [128] Yang H., Liu C., Yang D. i in.: *Journal of Applied Toxicology* **2009**, 29, 69.
<http://dx.doi.org/10.1002/jat.1385>
- [129] Langauer-Lewowicka H., Pawlas K.: *Medycyna Środowiskowa* **2015**, 18, 7.
- [130] Seo Y., Hwang J., Kim J. i in.: *International Journal of Nanomedicine* **2014**, 9, 4621.
<http://dx.doi.org/10.2147/UN.S69561>
- [131] Dinh N.X., Quy N.V., Huy T.Q., Le A.T.: *Journal of Nanomaterials* **2015**, 2015, ID 814379.
<http://dx.doi.org/10.1155/2015/814379>
- [132] Jana S., Kondakova A.V., Shevchenko S.N. i in.: *Colloids Surfaces B: Biointerfaces* **2017**, 151, 249.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.12.017>
- [133] Prodana M., Ionita D., Ungureanu C. i in.: *Microscopy* **2011**, 6, 549.
- [134] Zhang Y., Tang A., Yang H. i in.: *Applied Clay Science* **2016**, 119, 8.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.06.034>
- [135] *Pat. US 4 902 503* (1990)
- [136] Rathnayake W.G.I.U., Ismail H., Baharin A. i in.: *Polymer Testing* **2012**, 31, 586.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.01.010>
- [137] *Pat. US 6 852 782* (2005)
- [138] *Pat. US 6 943 205* (2005)
- [139] Ohtake Y.: *Nippon Gomu Kyokaishi* **2006**, 79 (11), 529.
<https://doi.org/10.2324/gomu.79.529>
- [140] Pazhooh H.N., Bagheri R., Adloo A.: *Polymer* **2017**, 108, 135.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2016.11.059>

- [141] Fox C.P.: *Journal of Industrial & Engineering Chemistry* **1917**, 9 (12), 1092.
<http://dx.doi.org/10.1021/ie50096a010>
- [142] Murakami K.: *Journal of the Japan Society of Colour Material* **1972**, 45 (1), 2.
<https://doi.org/10.4011/shikizai1937.45.2>
- [143] Pazhooh H.N., Bagheri R., Adloo A.: *Polymer* **2017**, 108, 135.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.11.059>
- [144] Marzec A., Laskowska A., Boiteux G. i in.: *European Polymer Journal* **2014**, 53, 139.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.01.035>
- [145] Marzec A., Laskowska A., Boiteux G. i in.: *Macromolecular Symposium* **2014**, 342 (1), 25.
<https://doi.org/10.1002/masy.201300231>
- [146] Strąkowska A., Zaborski M.: *Progress in Colloid and Polymer Science* **2011**, 138, 151.
https://doi.org/10.1007/978-3-642-19038-4_27
- [147] Pat. US 6 448 306 (2002)
- [148] Pat. WO 02/077095 (2002)

Otrzymano 30 VII 2018 r.

W kolejnym zeszycie ukaza się m.in. następujące artykuły:

L. Otulakowski, M. Kasprów, A. Dworak, B. Trzebicka – Wpływ dodecylosiarczanu sodu na zachowanie termoczulych polimerów i ich mieszanin w roztworze (*j. ang.*)

P. Siwek, I. Domagała-Świątkiewicz, P. Bucki, M. Puchalski – Biodegradowalne materiały polimerowe w ogrodnictwie XXI wieku (*j. ang.*)

A.M. Salgado-Delgado, H. Hernández-Cocoletzi, E. Rubio-Rosas, A. Escobedo-Morales, E. Chigo-Anota, A. Olarte-Paredes, R. Salgado-Delgado, V.M. Castaño – Nukleacja hydrożeli poli(alkohol winylowy)/nanohydroksypapatyt w symulowanym płynie ustrojowym (*j. ang.*)

B. Królikowski, H. Kaczmarek, E. Klimiec, M. Chylińska, D. Bajer – Wpływ struktury na właściwości piezoelektryczne elektretów polipropylen-montmorylonit

R. Oliwa, J. Oliwa, K. Bulanda, M. Oleksy, G. Budzik – Wpływ modyfikowanych bentonitów na proces sieciowania żywicy epoksydowej aminą alifatyczną (*j. ang.*)

P. Manuneethi Arasu, A. Karthikayan, R. Venkatachalam – Mechaniczne i termiczne właściwości hybrydowych kompozytów na bazie żywicy epoksydowej/poliestrowej wzmocnionych włóknem szklanym i jutowym (*j. ang.*)

P. Kropidłowska, E. Irzmańska, M. Jurczyk-Kowalska – Ocena uszkodzeń polimerowych podnosków stosowanych w obuwiu ochronnym – studium przypadku

C. Dębek – Olej z pirolizy opon jako plastyfikator w mieszankach kauczukowych (*j. ang.*)

M. Kabziński, K. Neupauer, M. Nowak, J. Kruk, K. Kaczmarczyk – Wpływ dodatku gumy ksantanowej i gumy guar na właściwości reologiczne pian wytwarzanych metodą ciągłą (*j. ang.*)

P. Turek – Automatyzacja procesu projektowania oraz wytwarzania polimerowych modeli struktur anatomicznych zuchwy w konwencji Przemysł 4.0