

Bogusław KRÓLIKOWSKI

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników

87-100 Toruń, ul. M. C.-Skłodowskiej 55

b.królikowski@impib.pl

Substancje pochodzenia roślinnego do wytwarzania kompozycji polimerowych o charakterze biobójczym

W pracy przedstawiono wstępnie możliwości zastosowania do celów praktycznych substancji pochodzenia roślinnego jak np. tymol i kumaryna jako składników kompozycji polimerowych o charakterze biobójczym. Stwierdzono bioaktywność takich kompozycji już w zakresie ok. 0,5 % mas. substancji czynnej w osnowie polimerowej wobec szczepów bakterii S. aureus i E. coli. Ewentualna optymalizacja składu może wpłynąć istotnie na ekonomikę produkcji takich kompozycji.

THE COMPOUNDS OF VEGETABLE ORIGIN FOR PREPARING POLYMERIC COMPOSITIONS OF BIOCIDES CHARACTER

Abstract: *The preliminary possibilities for practical application of vegetable compounds like thymol and coumarin as components of biocide polymeric composition have been presented in this paper. It has been stated that 0,5 wt.% of such substance in polymer matrix may be highly effective acting against S. aureus and E. coli strains. Further optimization may considerably influence the economy of manufacturing such compositions.*

Jedną z najszybciej rozwijających się dziedzin zastosowań tworzyw polimerowych jest opakowalnictwo. Znane są już rozwiązania materiałów opakowaniowych wielowarstwowych, wykazujących podwyższone właściwości barierowe wobec takich gazów jak: tlen, para wodna, dwutlenek węgla czy azot. Wzrastający zakres wymagań stawianych takim materiałom coraz częściej dotyczy bardzo specyficznych właściwości jak np. bioaktywność, tj. biobójczość. Wiele substancji chemicznych wykazuje biobójczość (antybakteryjność) wobec modelowych szczepów bakterii, np. poli(heksametylenoguanidyna) i jej pochodne [1 – 15], kwas mlekowy i jego pochodne, substancje pochodzenia roślinnego jak np. kumaryna, tymol, karwakrol (izomer tymolu), eugenol, które zawarte są w niewielkich ilościach w powszechnie stosowanych przyprawach kulinarnych jak np. tymianek, cząber, turówka wonna (żubrówka), cynamon, macierzanka, kminek [16 – 19].

Wiele z tych substancji można wytwarzać sztucznie tak, że są one łatwo dostępne w du-

żych ilościach. Najczęściej są one półproduktami do syntezy innych substancji chemicznych używanych w skali przemysłowej.

Celem pracy było ustalenie możliwości zastosowania dostępnych w handlu substancji pochodzenia roślinnego jak np. tymol i kumaryna do wytwarzania kompozycji polimerowych o charakterze biobójczym opartych na poliolefinach.

Kumaryna jest związkiem chemicznym z grupy laktonów o zapachu świeżego siana. Występuje w wielu roślinach z rodzin traw storczykowatych, motylkowatych, jasnotowatych. Stosowana jest w przemyśle kosmetycznym, tytoniowym, spirytusowym. Zgodnie z prawem UE w produktach spożywczych maksymalna dopuszczalna zawartość kumaryny wynosi 2 mg na 1 kg produktu. Jest to substancja stała, krystaliczna.

Tymol jest związkiem z grupy terpenów, składnikiem olejków eterycznych występujących w różnych roślinach. Stosowany jest w medycynie i weterynarii jako środek prze-

ciwko robaczy, a także do odkażania błon śluzowych oraz jako środek dezynfekujący w pszczelarstwie do zwalczania warrozy. Substancja stała, krystaliczna.

Wstępne dane fizykochemiczne ww. substancji podano w tabeli 1. Zakres temperatury topnienia i wrzenia umożliwia ich zastosowanie w warunkach klasycznego przetwarzania tworzyw poliolefinowych bez zachodzenia zjawiska rozkładu termicznego.

Tabela 1. Podstawowe dane fizyczne wybranych substancji biobójczych

Table 1. Basic physical data of selected biocide compounds

Nazwa substancji	Temperatura topnienia, °C	Temperatura wrzenia, °C
Kumaryna, C ₉ H ₆ O ₂	71	301
Tymol, C ₁₀ H ₁₄ O	50	232

Kompozycje polimerowe w postaci granulatu zawierają 0,5 i 2,0 % mas. substancji czynnej w osnowie polimerowej, przykładowo kumaryny lub tymolu i może być wykorzystany do dalszego przetwórstwa metodą wytłaczania, wytłaczania z rozdmuchiwaniem, wtryskiwania, lub prasowania.

Materiały i surowce użyte do badań

Jako tworzywa użyto tworzywo polimerowe standardowo stosowane w przemyśle, a mianowicie: polietylen, typ FGAN 23-D003 produkcji firmy Basell Orlen S.A.

Substancjami aktywnymi były następujące substancje:

- kumaryna,
- tymol.

Substancje bioaktywne pozyskano drogą zakupu.

Badania bioaktywności (mikrobiologiczne) kompozycji badano na szczepach bakterii:

- ATCC8739 (*E. coli*),
- ATCC 6538 P (*S. aureus*).

Ww. szczepy bakterii nanoszono na płytki wykonane z badanych kompozycji polimerowych,

opisane w dalszej części pracy i dalszą procedurę prowadzono w warunkach zgodnie z wymaganiami normy ISO 22196, 2011.

Opis metodyki wytwarzania próbek

Aktywny biologicznie granulat polietylenu wraz z substancją czynną otrzymywano na wyłaczarce dwuślimakowej współbieżnej typu BTSK – 20/40D w poniższych warunkach (tabela 2):

Tabela 2. Parametry otrzymywania granulatu kompozycji PE z substancjami biobójczymi

Table 2. Parameters of manufacturing PE compositions with bioactives

Prędkość obrotowa ślimaków: 250 rpm				
Nastawy temperatur, °C				
Strefa I	Strefa II	Strefa III	Strefa IV	Głowica
140	160	180	190	190

Podobne warunki dotyczyły wytłaczania folii płaskiej w wyłaczarce jednoślimakowej typu Brabender 19 mm, gdzie uzyskiwano folię o szerokości 80 mm do badań wytrzymałościowych, zgodnie z normą PN-EN-ISO 527.

Kształtki – płytki o wymiarach 60×60×1 mm do badań mikrobiologicznych otrzymano metodą wtryskiwania wg normy PN-EN ISO 527-3 na wtryskarce Battenfeld PLUS 35 wg poniższych parametrów (tabela 3) i prowadzono na nich badania mikrobiologiczne:

Tabela 3. Parametry wtryskiwania płytek do badań mikrobiologicznych

Table 3. Injection moulding parameters for obtaining plates for microbiological tests

Objętość wtrysku	38 cm ³
Temperatura wtrysku	200 °C
Czas cyklu	25 s

Przedstawienie wyników badań

Seria badań dotyczyła oceny właściwości przeciwbakteryjnych kompozycji PE/tymol,

PE/kumaryna o zawartości 0,5–2,0 % masowych substancji aktywnej po 24 h inkubacji wobec dwu szczepów bakterii.

Oznaczenia próbek przedstawiono poniżej. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 4.

Próbka referencyjna

Kontrola 0h, 24h – próbka badawcza PE bez substancji czynnej,

Oznaczenie próbek

Próbka o zawartości 0,5 % mas. tymolu w osnowie PE oznaczono jako T – 0,5

Próbka o zawartości 2,0 % mas. tymolu w osnowie PE, oznaczono jako T – 2,0

Próbka o zawartości 0,5 % mas. kumaryny w osnowie PE, oznaczono jako K – 0,5

Próbka o zawartości 2,0 % mas. kumaryny w osnowie PE oznaczono jako K – 2,0.

Tabela 4. Wyniki badań oznaczania właściwości przeciwbakteryjnych próbek PE/tymol, PE/kumaryna w stosunku do *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus*

Table 4. Results of determining antibacterial properties of samples PE/tymol and PE/coumarin against *S. aureus* and *E. coli* bacterial strains

Lp.	Symbol próbki	Szczep bakteryjny	Redukcja Log ₁₀
1.	Kontrola 0h	<i>E. coli</i>	—
2.	Kontrola 24h	<i>E. coli</i>	—
3.	Kontrola 0h	<i>S. aureus</i>	—
4.	Kontrola 24h	<i>S. aureus</i>	—
5.	T – 0,5	<i>E. coli</i>	3,58
6.	T – 0,5	<i>S. aureus</i>	1,80
7.	T – 2,0	<i>E. coli</i>	1,91
8.	T – 2,0	<i>S. aureus</i>	1,48
9.	K – 0,5	<i>E. coli</i>	3,78
10.	K – 0,5	<i>S. aureus</i>	2,34
11.	K – 2,0	<i>E. coli</i>	2,40
12.	K – 2,0	<i>S. aureus</i>	1,10

Red Log₁₀ – różnica między logarytmem ze średniej liczby cfu na próbkach referencyjnych po 24h, a logarytmem ze średniej liczby cfu na próbkach badanych. cfu (colony forming unit) – jednostki tworzące kolonie bakteryjne.

Tabela 5. Wyniki badań oznaczania niektórych właściwości wytrzymałościowych próbek foliowych PE modyfikowanych substancjami antybakteryjnymi

Table 5. Results of determining selected strength properties of film samples modified with antibacterial compounds

Symbol próbki	Wytrzymałość na rozciąganie σ_R , MPa	Wydłużenie względne przy rozciąganiu ε_R , %	Moduł sprężystości wzdłużnej E, MPa
PE	18,9	47,7	283,0
T – 0,5	17,0	69,1	179,8
T – 2,0	15,9	52,9	181,7
K – 0,5	16,2	56,0	176,5
K – 2,0	15,2	34,9	170,5

W tabeli 5 przedstawiono wyniki badań mechanicznych otrzymanych próbek folii w stosunku do próbki referencyjnej.

Omówienie wyników badań

Przyjmuje się, że efektywność antybakteryjna ww. kompozycji polimerowych jest na zadowalającym poziomie jeżeli wartość współczynnika red log₁₀ przekracza wartość 2. Z zestawienia danych wyraźnie wynika, że mniejsze ilości substancji pochodzenia roślinnego wykazują korzystniejszy efekt antybakteryjny.

Stosunkowo nieduże ilości substancji czynnych w osnowie polimerowej powodują lekki spadek wytrzymałości na rozciąganie, a także spadek wartości modułu sprężystości wzdłużnej przy jednoczesnym zwiększeniu wartości wydłużenia względnego oznacza obniżenie sztywności oraz zmiękczenie struktury kompozycji.

Wnioski końcowe

Uzyskane wyniki badań pozwalają na stwierdzenie, że istnieje potencjalna możliwość aplikacji substancji czynnych biologicznie do osnowy polimerowej i zaproponowanie nowych kompozycji polimerowych do ściśle określonych zastosowań [20]. Przedstawione

wyniki badań należy traktować jako wstępne. Dalsze badania zdeterminują optymalny skład kompozycji jak i konkretny zakres ich zastosowań do celów praktycznych.

Literatura

1. WO 2008/031105, „Polymeric guanidine salt-based germicides”, Delaval Holdings AB, 2007
2. UA 15 205, „Salts of polyhexamethyleneguanidine insoluble in water”, Institute for Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Science of Ukraine, „Sobi” Limited Liability Company, 2006
3. WO 2004/052961, „Sterilizing polymers and preparation and use thereof”, Staino F., 2003
4. UA 61 215, „A process for preparing hydrochloride polyhexamethyleneguanidine, salt of polyhexamethyleneguanidine and biocide agent”, Falendysh N.F., 2003
5. RU 2 039 735, „Method of preparing disinfecting agent”, Gembitskij P.A., Kuznetsov O.J., Jurevich V.P., Topchiev D.A., 1995
6. RU 2 052 453, Method for production of disinfectant”, Gembitskij P.A., Kuznetsov O.J., Jurevich V.P., Topchiev D.A., 1996
7. EP 1 110 948, „Polyhexamethyleneguanidine phosphate powder, method of making the same and antimicrobial resin containing the same”, SK Corporation, 2001
8. EP 1 172 224, „Substrate of recording”, Nicca Chemical Co., 2002
9. EP 1 341 673, „Guanidine-based coating compositions and recording materials containing these compositions”, Avecia Limited Blackley, 2004
10. RU 2 264 337, „Antimicrobial polymer materials”, Gembitskij P.A., Efimov K.M., Snezhko A.G., Dityuk A.G., 2004
11. US 6380174 „Slime-removing composition for paper manufacture and method of controlling slime using the same” JU HONG-SHIN, SONG WON-SEONG, 2002
12. US 7244305 „Antibacterial gypsum composition for dental surgery” NAM DOO SUEK, 2007
13. UA 79 391, „Water-insoluble polyhexamethylene guanidine salts and process for preparation thereof”, Institute for Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Science of Ukraine, „Sobi” Limited Liability Company, 2007
14. RU 2 169 163, „Biocidal paintwork compound”, Institut ehkologo-tehnologicheskikh problem, 2001
15. RU 2 309 172, „Biocide paint and varnish composition”, Vointseva I.I., Efimov K.M., Martynenko S.V., Skorokhodova O.N., 2006
16. Kumaryna – <http://pl.wikipedia.org/wiki/Kumaryna>
17. Tymol – <http://pl.wikipedia.org/wiki/Tymol>
18. Eugenol – <http://pl.wikipedia.org/wiki/Eugenol>
19. Karwakrol – <http://pl.wikipedia.org/wiki/Karwakrol>
20. P.406069 Zgłoszenie wynalazku „Sposób wytwarzania antybakteryjnej kompozycji polimerowej”, IIMPiB, 2013