

Olejki eteryczne jako biocydowe składniki wulkanizatów kauczuku naturalnego

Magdalena Kmiotek^{1), *)}, Dariusz M. Bieliński²⁾, Małgorzata Piotrowska³⁾, Witold Jakubowski⁴⁾

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.039](https://doi.org/10.14314/polimery.2016.039)

Streszczenie: Wulkanizaty kauczuku naturalnego napełnionego sadzą lub kredą i usieciowanego nad-tlenkiem dikumylu, modyfikowano dodatkiem różnych olejków eterycznych o potwierdzonym w literaturze działaniu biobójczym. Stwierdzono, że rodzaj użytego olejku oraz napełniacza wpływa na stopień usieciowania oraz właściwości mechaniczne wulkanizatów. Wulkanizaty modyfikowane dodatkiem olejku tymiankowego, goździkowego lub geraniowego wykazywały odporność na działanie grzybów pleśniowych, natomiast wulkanizaty modyfikowane dodatkiem olejku herbacianego, mandarynkowego lub cytronelowego charakteryzowały się zwiększoną bakteriobójczością.

Słowa kluczowe: kauczuki, olejki eteryczne, korozja mikrobiologiczna.

Essential oils as biocidal agents in natural rubber vulcanizates

Abstract: Natural rubber compounds filled with carbon black or calcium carbonate and crosslinked using dicumyl peroxide, were modified by addition of various essential oils with biocidal action confirmed in the literature. It was found that the type of essential oil and filler used determines the degree of crosslinking and mechanical properties of the vulcanizates. The resistance against mould fungi was shown by vulcanizates modified with thyme, clove or geranium oil, whereas bactericidal action was observed in cases of tea tree, mandarin or lemongrass oil used as modifying agents.

Keywords: rubber, essential oils, microbiological corrosion.

Elastomery oraz guma, dzięki swoim unikatowym właściwościom, są nie do zastąpienia w przemyśle: motoryzacyjnym i transportowym, w produkcji uszczelnień, artykułów gospodarstwa domowego i wielu innych produktów. W różnorodnych zastosowaniach materiały elastomerowe są narażone na działanie temperatury, światła, tlenu, ozonu, obciążeń dynamicznych, substancji chemicznych lub mikroorganizmów [1]. Pod wpływem szkodliwych czynników zewnętrznych dochodzi do pogorszenia właściwości użytkowych elastomerów, głównie w wyniku ich degradacji związanej ze zmniejszaniem długości łańcucha polimerowego, powstawaniem wiązań nienasyconych

oraz wtórnym sieciowaniem, powodującym – w zależności od budowy makrocząsteczki – zwiększenie lub zmniejszenie ich twardości [2–4]. W wyniku starzenia termooksydacyjnego dochodzi do utworzenia łańcuchów polimerowych zawierających grupy tlenowe niestabilne chemicznie, do skrócenia łańcucha polimerowego oraz wtórnego sieciowania polimeru [5, 6]. Z kolei efektem aktywności mikroorganizmów jest biodegradacja materiałów polimerowych pod wpływem działania zewnętrznych i wewnątrzkomórkowych enzymów produkowanych przez bakterie (depolimeraz), a także aktywności grzybów wykorzystujących materiał polimerowy jako odżywcze źródło węgla. W skrajnym przypadku wyjściowy elastomer może zostać zdegradowany do substancji małowcząsteczkowych, takich jak CO₂ oraz H₂O [7, 8].

W celu poprawy odporności na działanie mikroorganizmów do materiałów elastomerowych wprowadza się dodatki o właściwościach biobójczych. Przyjęto, że mikroorganizmy nie wykorzystują w swoim metabolizmie wielu substancji stosowanych w technologii elastomerów i gumy, m.in. siarki oraz składników siarkowego zespołu sieciującego. Mikroorganizmy jako żywe składniki ekosystemu podlegają jednak ewolucji, dzięki której stopniowo pokonują „barierę siarki”. W literaturze opisano już bakterie zdolne do desulfuryzacji wiązań siarczkowych [7, 9].

¹⁾ Politechnika Łódzka, Instytut Papiernictwa i Poligrafii, Zakład Technologii Włóknistych Mas Papierniczych, ul. Wólczańska 223, 90-924 Łódź.

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

³⁾ Politechnika Łódzka, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Instytut Technologii Fermentacji i Mikrobiologii, Zakład Mikrobiologii Technicznej, ul. Wólczańska 171/173, 90-924 Łódź.

⁴⁾ Politechnika Łódzka, Wydział Mechaniczny, Instytut Inżynierii Materiałowej, Zakład Biofizyki, ul. Stefanowskiego 1/15, 90-924 Łódź.

*) Autor do korespondencji; e-mail: magdalena.kmiotek@p.lodz.pl

T a b e l a 1. Skład wybranych olejków eterycznych

T a b l e 1. Composition of selected essential oils

Olejek	Roślina macierzysta	Główny składnik olejku	$T_w, ^\circ\text{C}$
Anyżkowy (A)	<i>Pimpinella anisum</i>	anetol, aldehyd anyżowy	234
Cytronelowy (C)	<i>Cymbopogon nardus</i>	geraniol	224
Cynamonowy (CO)	<i>Cinnamomum zeylanicum</i>	aldehyd cynamonowy	248
Geraniowy (GE)	<i>Pelargonium graveolens</i>	geraniol, cytronellol	224
Goździkowy (G)	<i>Syzygium aromaticum</i>	eugenol	251
Herbacyany (H)	<i>Melaleuca alternifolia</i> Cheel	terpinen-4-ol, 1,8-cyneol	165
Limetkowy (L)	<i>Citrus aurantifolia</i>	limonen, cytral, geraniol	176
Mandarynkowy (MA)	<i>Citrus nobilis</i>	limonen, linalol, cytral	176
Miętowy (MI)	<i>Mentha piperita</i>	mentol	216
Rozmarynowy (R)	<i>Rosmarinus officinalis</i>	1,8-cyneol, α -pinen	176
Tymiankowy (T)	<i>Thymus vulgaris</i>	tymol	232

Związki organiczne stosowane w celu poprawy odporności materiałów polimerowych na działanie mikroorganizmów przyczyniają się do zwiększenia liczby przypadków alergii zawodowych i reakcji nietolerancji u osób mających z nimi kontakt. Ponadto, są to na ogół substancje szkodliwe dla środowiska. Dlatego też coraz częściej, w charakterze dodatków nadających materiałom polimerowym odporność na działanie mikroorganizmów, stosuje się substancje naturalne lub te, których lecznicze działanie jest znane od zamierzchłej przeszłości [10–12]. Przykładem może być srebro, którego potencjał biobójczy był wykorzystywany już w starożytności. Obecnie trwają badania nad opracowaniem materiałów biobójczych z dodatkiem nanocząstek srebra o potencjalnym zastosowaniu w wielu dziedzinach życia i przemysłu [13, 14]. Warunkiem uzyskania odpowiedniej odporności materiałów polimerowych na działanie mikroorganizmów jest umożliwienie dyfuzji aktywnego składnika na powierzchnię wyrobu, ponieważ tylko wtedy jest możliwy bezpośredni kontakt substancji biobójczej ze ścianą komórkową mikroorganizmów. Działanie biobójcze nanosrebra może się przejawiać jedynie w wyniku przeniknięcia nanocząstek srebra w postaci jonów do wnętrza komórek bakterii [15]. Niektórzy autorzy piszą również o wiązaniu się jonów Ag^+ z grupami tiolowymi obecnymi w ścianie komórkowej mikroorganizmów, co prowadzi do dezaktywacji ich białek [16].

Właściwości biobójcze wykazują naturalne olejki eteryczne, stanowiące ekstrakt substancji wykorzystywanych przez rośliny do odstraszania insektów lub gryzoni, a także do tworzenia naturalnej bariery na powierzchni ścian komórkowych organizmów roślinnych narażonych na chorobotwórcze działanie mikroorganizmów. Olejki eteryczne, znane już od czasów antycznych, uzyskuje się metodą destylacji wodnej lub z parą wodną liści, łodyg, kwiatostanów, owocostanów lub korzeni roślin. Te naturalne substancje mają zmienny skład ilościowy, zależny od typu chemicznego rośliny oraz warunków klimatycznych i glebowych jej wzrastania. Pod względem chemicznym olejki eteryczne stanowią wieloskładnikową mie-

szaninę związków mono-, seskwi- i, rzadziej, diterpenowych (olejki terpenowe) lub pochodnych fenylopropanu (olejki nieterpenowe). W ich składzie stwierdzono obecność przede wszystkim węglowodorów, alkoholi, aldehydów, ketonów, estrów i eterów, ale także związków siarki, azotu, pochodnych acetyleny, tropolonów, kumaryn, kwasów organicznych i in. W skład jednego olejku może wchodzić nawet kilkadziesiąt różnych związków, jednak na ogół dominuje w nim jeden składnik (tabela 1) [17, 18].

Olejki eteryczne, znane i stosowane od wieków w medycynie naturalnej, spotkały się także z zainteresowaniem naukowców poszukujących alternatywy dla antybiotyków [19, 20]. Zdolność adaptacji organizmów żywych, w tym także roślin, do zmiennych warunków otoczenia sprawia, że pozyskiwane z roślin olejki eteryczne wykazują działanie przeciwdrobnoustrojowe, nawet wobec mikroorganizmów podlegających procesowi ewolucji. Działanie prozdrowotne olejków eterycznych potwierdzono w wielu publikacjach naukowych, jednocześnie brak jest doniesień o ich istotnie negatywnym działaniu na organizm ludzki [21].

Celem pracy było zabezpieczenie wulkanizatów kauczuku naturalnego przed szkodliwym działaniem mikroorganizmów w sposób niestwarzający ryzyka skażenia środowiska. Wykorzystaliśmy biobójczą aktywność olejków eterycznych. Taka modyfikacja właściwości wulkanizatów za pomocą substancji pochodzenia naturalnego może się okazać interesującą i pożądaną alternatywą dla tradycyjnie stosowanych biocydów, zwłaszcza w przypadku materiałów mających kontakt z wodą lub żywnością albo używanych w placówkach medycznych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Zbadano właściwości wulkanizatów kauczuku naturalnego NR (RSS Creppe II, Malezja) sieciowanego nadlenkiem dikumylu (DCP, 95 % czystości, Aldrich) (1,2 cz. mas./100 cz. mas. kauczuku), napelnionego sadzą piecową N550 (Konimpex, Polska) (40 cz. mas./100 cz. mas.

kauczuku) lub kredą strącaną (Soda Polska Ciech SA) (50 cz. mas./100 cz. mas. kauczuku), zawierających olejki eteryczne (Pollena Aroma, Polska): anyżkowy (A), cytronelowy (C), cynamonowy (CO), geraniowy (GE), goździkowy (G), herbaciany (H), limetkowy (L), mandarynkowy (MA), miętowy (MI), rozmarynowy (R) i tymiankowy (T), w ilości 1 cz. mas. olejku/10 cz. mas. napęlniacza. Próbkę wulkanizatów (NN) z udziałem kredy (K) oznaczano symbolami, odpowiednio, NNKA, NNKC, NNKCO, NNKGE, NNKG, NNKH, NNKL, NNKMA, NNKMI, NNKR i NNKT, natomiast próbki napęlnione sadzą (S), odpowiednio, NNSA, NNSC, NNSCO, NNSGE, NNSG, NNSH, NNSL, NNSMA, NNSMI, NNSR i NNST.

Przygotowanie próbek

Mieszanki kauczukowe sporządzono za pomocą walcarki laboratoryjnej (David Bridge, Wielka Brytania) o wymiarach walców ($D \times L$) 200 × 400 mm, w czasie 8–10 min. Prędkość obrotowa walca przedniego wynosiła 15 obr/min, tylnego – 17 obr/min.

Metodyka badań

– Kinetykę wulkanizacji mieszanek określano w temp. 160 °C za pomocą wulkametry WG-02 (ZACHem, Metalchem, Toruń), zgodnie z normą PN-ISO 3417. Próbkę prasowano w formie stalowej przy użyciu prasy hydraulicznej ogrzewanej elektrycznie, w temp. 160 °C i czasie τ_{09} , wynikającym z pomiarów wulkametrycznych.

– Wpływ olejku eterycznego na stopień usieciowania wulkanizatów oceniano na podstawie oznaczeń objęściowego pęcznienia równowagowego w toluenie (Q_V) oraz zawartości polimeru w spęcznionej próbce (V_r).

– Sorpcję wybranych olejków eterycznych przez kredę oraz sadzę oceniano przy użyciu tensjometru Krüss K100. W pomiarach wykorzystano szklaną kapilarę o długości 50 mm i średnicy wewnętrznej 10 mm, zabezpieczoną papierowym filtrem i wypełnioną w 20 % napęlniaczem. Końcówkę kapilary umieszczano w naczynku o większej średnicy zawierającym olejek eteryczny. Zdolność sorpcyjną napęlniacza oceniano za pomocą układu wagowego o wysokiej czułości i precyzji, na podstawie przyrostu masy próbki po upływie 10 i 50 s.

– Właściwości mechaniczne wulkanizatów przy rozciąganiu wyznaczano z zastosowaniem maszyny wytrzymałościowej Zwick 1435 (Niemcy), zgodnie z normą PN-ISO 37:1998. Twardość w skali Shore A określano przy użyciu twardościomierza Zwick/Roell o sile nacisku 12,5 N, zgodnie z normą PN-80/C-04238.

– Stabilność termiczną olejków eterycznych oraz wulkanizatów z ich udziałem, oceniano metodą termogravimetryczną, z wykorzystaniem Systemu Termoanalitycznego TG 209 (Netzsch, Niemcy). Próbkę o masie 6 mg umieszczano w piecu analizatora termicznego i ogrzewano do temp. 200 °C z szybkością 10 deg/min.

– Właściwości bakteriobójcze (bakteriostatyczne) wytworzonych wulkanizatów oceniano na podstawie przeżywalności bakterii *Escherichia coli* inkubowanych na powierzchni badanych próbek. Na powierzchnię wulkanizatu nanoszono 10 mm³ zawiesiny bakterii i inkubowano przez 10 min w temp. 37 °C. Po tym czasie zawiesinę bakterii umieszczano na szkiełku zegarkowym, dodawano barwniki fluorescencyjne – bis-benzydynę oraz jodek propidyny – w celu wybarwienia i odróżnienia komórek żywych od martwych w mikroskopie fluorescencyjnym Olympus GX71, wyposażonym w kamerę cyfrową DP90.

– Właściwości grzybobójcze próbek wulkanizatów oceniano według PN-85/C-89080. Zgodnie z normą PN-EN ISO 846:2002 zastosowano następujące gatunki grzybów pleśniowych: *Aspergillus niger*, *Paecilomyces varioti*, *Chaetomium globosum*, *Trichoderma viride* i *Penicillium funiculosum*. Szczepy pochodziły z Kolekcji Czystych Drobnoustrojów Przemysłowych (LOCK) Instytutu Technologii Fermentacji i Mikrobiologii PŁ. Szczepy grzybów pleśniowych hodowano na skosach z pożywką brzeczkową przez 7 dni, w temp. 30 °C. Następnie zmywano zarodniki przy użyciu roztworu soli z dodatkiem związku powierzchniowo czynnego. Metodą mikroskopową ustalono gęstość zarodników na 10⁶ w 1 cm³ zawiesiny. W badaniach wykorzystano mieszaninę sporządzoną z równych objętości zawiesiny poszczególnych szczepów.

Oddziaływanie grzybów pleśniowych na materiał oceniano dwiema metodami:

– metodą A służącą do oceny naturalnej odporności materiału w warunkach braku innej substancji odżywczej i określenia, czy może on być źródłem pożywienia dla mikroorganizmów. Badany materiał układano na pożywkę niepełnowartościowej (niezawierającej źródła węgla) i nanoszono równomiernie zawiesiny mikroorganizmów. Próbkę inkubowano w temp. 28 °C i wilgotności względnej powietrza WWP 80 % przez 5 tygodni. W trakcie inkubacji oceniano wzrost drobnoustrojów na powierzchni materiału;

– metodą B i B' stosowaną do oceny właściwości grzybostatycznych badanego materiału oraz wpływu powierzchniowych zabrudzeń na jego odporność. Badany materiał układano na pożywkę pełnowartościowej, na którą następnie nanoszono równomiernie zawiesiny mikroorganizmów. Próby inkubowano w temp. 28 °C i wilgotności względnej powietrza (WWP) 80 % przez 5 tygodni. Po tym czasie oceniano wzrost drobnoustrojów na powierzchni przygotowanych próbek.

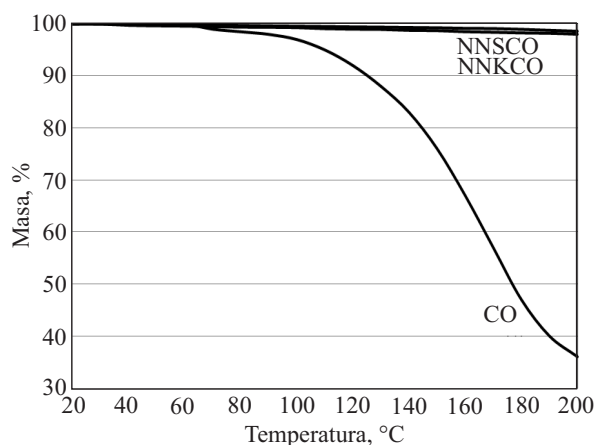
W wariancie B' zawiesinę mikroorganizmów wysiewano na pożywkę pełnowartościową i inkubowano do chwili porośnięcia jej przez grzybnę, następnie na niej układano badany materiał. Tak przygotowane próbki inkubowano w temp. 28 °C i wilgotności względnej powietrza (WWP) 80 % przez 4 tygodnie. Po tym czasie oceniano makroskopowo wzrost drobnoustrojów na powierzchni próbek. Stosowano pięciostopniową skalę

ocen, zgodnie z normą PN-EN ISO 846: 0 – brak widocznego wzrostu pod mikroskopem, 1 – wzrost niewidoczny gołym okiem, ale widoczny pod mikroskopem, 2 – wzrost widoczny nieuzbrojonym okiem, pokrywający do 25 % powierzchni próbki, 3 – wzrost widoczny nieuzbrojonym okiem, pokrywający do 50 % powierzchni próbki, 4 – znaczny wzrost, pokrywający powyżej 50 % powierzchni próbki, 5 – intensywny wzrost pokrywający całą powierzchnię próbki. Każdorazowo wykonano testy kontrolne materiału niezawierającego olejków eterycznych.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

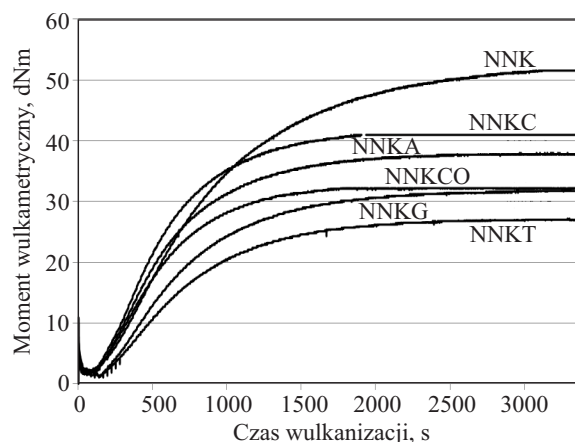
Stabilność termiczną olejków eterycznych w temperaturze wulkanizacji mieszanki kauczukowej oceniano metodą termogravimetryczną w zakresie temperatury 20–200 °C. Z uzyskanych termogramów olejków eterycznych wynika, że w temperaturze wulkanizacji, tj. w 160 °C, dochodzi do kilkudziesięcioprocentowego ubytku ich masy, związanego prawdopodobnie z odparowaniem frakcji olejków o najniższej temperaturze wrzenia. Wprowadzenie olejku eterycznego do mieszanki kauczuku naturalnego zawierającej napełniacz mineralny bądź organiczny powoduje immobilizację olejku na powierzchni cząstek napełniacza lub składnika zespołu sieciującego – ZnO. W efekcie następuje ograniczenie ubytku masy olejku w temperaturze wulkanizacji nawet do 1 % (rys. 1).

Dodatek olejku eterycznego do mieszanki kauczuku naturalnego napełnionej kredą i usieciowanej nadtlakiem dikumylu (DCP) wpływa na zmniejszenie maksymalnej wartości momentu wulkametrycznego (rys. 2), co dowodzi uplastyczniającego działania olejków. Zmniejsza się także stopień usieciowania próbek, o czym świadczą wartości objętościowego pęcznienia równowagowego wulkanizatów w toluenie (Q_v) oraz udziału polimeru w spęcznionej próbce (V_r) (tabela 2). Jedynie w przypadku użycia olejku limetkowego wartość Q_v pozostaje zbliżona do wartości odpowiadającej wulkanizatowi bez dodatku olejku.



Rys. 1. Krzywe termogravimetryczne olejku cynamonowego (CO) oraz wulkanizatów kauczuku naturalnego napełnionych kredą (NNKCO) lub sadzą (NNSCO), z udziałem olejku cynamonowego

Fig. 1. TG curves of cinnamom oil (CO) and natural rubber blends containing cinnamom oil and filled with calcium carbonate (NNKCO) or carbon black (NNSCO)



Rys. 2. Kinetyka sieciowania mieszanek kauczuku naturalnego napełnionych kredą (NNK) i zawierających olejki eteryczne; oznaczenia próbek por. tabela 1

Fig. 2. Crosslinking kinetics of natural rubber blends filled with calcium carbonate (NNK) and containing essential oils; samples symbols see Table 1

sza się także stopień usieciowania próbek, o czym świadczą wartości objętościowego pęcznienia równowagowego wulkanizatów w toluenie (Q_v) oraz udziału polimeru w spęcznionej próbce (V_r) (tabela 2). Jedynie w przypadku użycia olejku limetkowego wartość Q_v pozostaje zbliżona do wartości odpowiadającej wulkanizatowi bez dodatku olejku.

T a b e l a 2. Właściwości mechaniczne i pęcznienie równowagowe w toluenie (Q_v) wulkanizatów kauczuku naturalnego zawierających olejki eteryczne

T a b l e 2. Mechanical properties and equilibrium swelling in toluene (Q_v) of natural rubber vulcanizates containing essential oils

Symbol próbki	TS_b , MPa	E_b , %	Twardość Shore A	Q_v cm ³ /cm ³	V_r
NNK	11,0 ± 3,55	440 ± 50	37,4	3,861	0,206
NNKA	13,2 ± 1,03	490 ± 10	35,2	4,244	0,191
NNKC	14,0 ± 1,97	490 ± 30	33,9	4,222	0,192
NNKCO	13,3 ± 1,43	350 ± 20	30,8	7,098	0,127
NNKH	14,9 ± 1,50	440 ± 20	35,2	4,705	0,175
NNKG	12,4 ± 2,74	350 ± 40	32,2	4,811	0,172
NNKGE	15,5 ± 0,81	430 ± 15	34,5	5,132	0,163
NNKL	13,5 ± 1,99	470 ± 20	36,0	3,881	0,205
NNKMA	10,9 ± 1,26	450 ± 20	35,9	4,566	0,180
NNKMI	16,5 ± 1,6	330 ± 20	37,3	4,838	0,171
NNKR	14,0 ± 1,04	480 ± 10	36,2	4,997	0,167
NNKT	8,46 ± 0,78	520 ± 20	27,5	6,438	0,135
NNS	16,5 ± 1,6	330 ± 20	46,6	4,007	0,200
NNSA	19,4 ± 1,64	350 ± 20	46,2	3,346	0,230
NNSC	17,8 ± 2,33	400 ± 30	42,9	3,678	0,214
NNSCO	14,4 ± 0,51	400 ± 10	37,9	4,316	0,188
NNSH	17,5 ± 1,58	350 ± 20	48,9	3,378	0,228

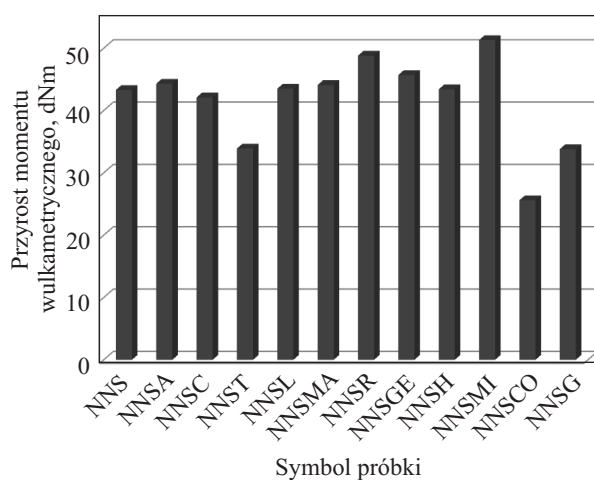
c.d. tabeli 2

NNSG	19,4 ± 0,68	410 ± 10	43,3	3,890	0,205
NNSGE	18,9 ± 0,65	370 ± 10	46,2	3,429	0,226
NNSL	17,7 ± 0,41	360 ± 10	44,7	3,441	0,225
NNSMA	19,8 ± 0,74	360 ± 10	45,7	3,303	0,232
NNSMI	17,9 ± 0,73	300 ± 10	50,0	3,280	0,234
NNSR	16,2 ± 1,54	310 ± 30	47,0	3,298	0,233
NNST	15,2 ± 1,77	390 ± 20	43,4	4,168	0,194

TS_b – naprężenie przy zerwaniu, E_b – wydłużenie przy zerwaniu.
 TS_b – tensile strength at break, E_b – elongation at break.

W wulkanizacji z kauczuku naturalnego, napełnionym sadzą i usieciowanym DCP, w obecności olejku eterycznego również dochodzi do zmniejszenia maksymalnej wartości momentu wulkametrycznego (rys. 3). W tym przypadku jednak wyniki oznaczeń pęcznienia równowagowego wskazują na to, że tylko dodatek olejku cytrynowego i tymiankowego prowadzi do zmniejszenia stopnia usieciowania badanego wulkanizatu (tabela 2).

Właściwości mechaniczne wulkanizatów zmieniają się w zależności od rodzaju napełniacza i wprowadzonego olejku eterycznego. Zmniejszenie naprężenia przy zerwaniu wykazuje wulkanizat kauczuku naturalnego z udziałem kredy zawierający olejek tymiankowy. W pozostałych przypadkach właściwości mechaniczne przy rozciąganiu nie zmieniają się (dodatek olejku mandarynkowego) lub zwiększają się nawet o 50 % w porównaniu z wartościami TS_b i E_b wulkanizatu niemodyfikowanego. W odniesieniu do wulkanizatu kauczuku naturalnego napełnionego kredą i zawierającego olejek miętowy (którego główny składnik – mentol – ma właściwości hyd-



Rys. 3. Przyrost momentu wulkametrycznego (ΔL) mieszanek kauczuku naturalnego napełnionych sadzą (NNS), z udziałem olejków eterycznych; oznaczenia próbek por. tabela 1

Fig. 3. Vulcanometric torque increment (ΔL) of natural rubber blends filled with carbon black (NNS) and containing essential oils; samples symbols see Table 1

rofobowe), znacznemu zwiększeniu naprężenia przy zerwaniu towarzyszy zmniejszenie wydłużenia przy zerwaniu (z 440 do 330 %), prawdopodobnie spowodowane utworzeniem większej liczby połączeń między łańcuchami polimerowymi, zapewne z udziałem cząsteczek olejku. Pośrednio potwierdza to także wzrost twardości próbki NNKMI w porównaniu z twardością próbek wulkanizatów napełnionych kredą z dodatkiem innych olejków (tabela 2).

W odniesieniu do wulkanizatów napełnionych sadzą stwierdzono pogorszenie właściwości mechanicznych przy rozciąganiu próbek zawierających olejek tymiankowy lub cytrynowy. Znaczne zwiększenie naprężenia przy zerwaniu wykazują próbki wulkanizatów z udziałem olejku anyżkowego, mandarynkowego lub goździkowego, których główne składniki (anetol, limonen i eugenol) są hydrofobowe, a więc kompatybilne z matrycą polimerową. Tymol oraz aldehyd cytrynowy – dominujące składniki olejku, odpowiednio, tymiankowego i cytrynowego – mają charakter hydrofilowy, co tłumaczy ich negatywny wpływ na właściwości mechaniczne badanych wulkanizatów.

T a b e l a 3. Sorpcja olejków eterycznych przez napełniacze zastosowane w badaniach

T a b l e 3. Sorption of essential oils by the fillers used in the study

Napełniacz	Olejek eteryczny	m_{10} , g	m_{50} , g
Kreda	tymiankowy	0,5	0,75
	miętowy	0,32	0,43
	cytrynowy	0,41	0,54
	mandarynkowy	0,33	0,55
Sadza	tymiankowy	0,66	1,15
	miętowy	0,43	0,80
	cytrynowy	0,58	1,15
	mandarynkowy	0,72	1,1

m_{10} , m_{50} – ilość olejku zaabsorbowanego, odpowiednio, po 10 i 50 s.
 m_{10} , m_{50} – amount of the absorbed oil, respectively after 10 and 50 s.

Właściwości mechaniczne wytworzonych wulkanizatów są więc funkcją rodzaju użytego napełniacza oraz olejku eterycznego. Z pomiarów sorpcji olejków przez zastosowane napełniacze wynika, że najlepiej sorbuje się olejki tymiankowy oraz cytrynowy, których obecność w wulkanizacji powodowała największe pogorszenie wytrzymałości na rozciąganie. Z kolei ilości olejku mandarynkowego i miętowego zaabsorbowane przez badane napełniacze były najmniejsze (tabela 3). W przypadku wulkanizatów z ich udziałem zaobserwowano poprawę właściwości mechanicznych przy rozciąganiu. Można więc stwierdzić, że im mniejsza hydrofobowość olejku i im silniejsze oddziaływanie olejek-napełniacz, tym gorsze właściwości mechaniczne wulkanizatu zawierającego taki dodatek.

T a b e l a 4. Właściwości biobójcze wulkanizatów kauczuku naturalnego zawierających olejki eteryczne

T a b l e 4. Biocidal properties of natural rubber vulcanizates containing essential oils

Symbol próbki	Bakterio-bójczość, <i>E. coli</i>	Grzybobójczość		
	średnia przeżywalność, %	metoda A	metoda B	metoda B'
NNK	99,01 ± 0,52	0	4	4
NNKA	83,09 ± 2,76	2	5	1
NNKC	94,49 ± 2,35	4	4	2
NNKCO	95,63 ± 2,87	4	5	5
NNKG	74,40 ± 3,97	1	0	0
NNKGE	79,03 ± 3,87	5	0	3
NNKH	5,50 ± 3,85	4	5	1
NNKL	70,61 ± 1,97	2	4,5	0,5
NNKMA	80,82 ± 9,28	4	4,5	3
NNKMI	82,83 ± 6,49	4	5	4
NNKR	99,03 ± 0,62	4	5	4,5
NNKT	95,81 ± 0,25	0	0	0
NNS	99,01 ± 0,52	1	5	3
NNSA	78,39 ± 4,96	3	5	0
NNSC	61,66 ± 7,52	4	4	4
NNSCO	84,96 ± 3,69	4	5	5
NNSG	90,32 ± 1,40	4	0	4
NNSGE	97,22 ± 1,20	4	4	4
NNSH	98,77 ± 0,78	5	4	3
NNSL	85,65 ± 5,17	5	5	4
NNSMA	57,21 ± 10,43	5	5	2
NNSMI	97,93 ± 0,86	4	5	1,5
NNSR	98,32 ± 0,47	5	5	0
NNST	98,36 ± 0,82	0	0	0

Średnia przeżywalność bakterii *Escherichia coli*, naniesionych na powierzchnię badanego wulkanizatu zawierającego olejki eteryczne, w większości przypadków przekracza 80 %, co świadczy o braku działania bakterio-bójczego (tabela 4). W przypadku wulkanizatów kauczuku naturalnego napełnionych kredą, do ograniczenia liczby bakterii dochodzi jedynie w obecności olejku goździkowego ($74,40 \pm 3,97$), geraniowego ($79,03 \pm 3,87$), limetkowego ($70,61 \pm 1,97$) oraz herbacianego ($5,50 \pm 3,85$).

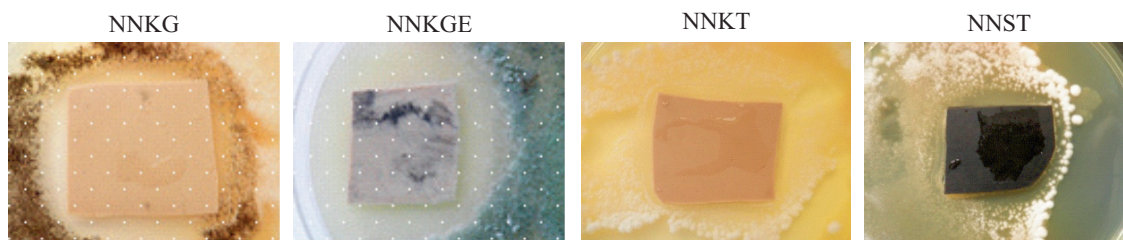
W przypadku wulkanizatu kauczuku naturalnego napełnionego sadzą, najlepsze efekty zmniejszenia liczby bakterii daje zastosowanie olejku anyżkowego.

Na podstawie badań grzybobójczości przeprowadzonych metodą statyczną, stwierdzono, że działanie hamujące, a nawet uniemożliwiające kolonizację powierzchni próbek przez mikroorganizmy wykazują wulkanizaty kauczuku naturalnego zawierające olejek tymiankowy, anyżkowy, limetkowy oraz goździkowy. Zdecydowanie najlepsze właściwości charakteryzują wulkanizat z olejkami tymiankowym, w przypadku którego pod obiektywem mikroskopu nie zaobserwowano mikroorganizmów (tabela 4).

Wyniki badań grzybobójczości, prowadzonych w warunkach dynamicznych, wykazały działanie grzybobójcze olejku goździkowego i tymiankowego, niezależnie od rodzaju użytego napełniacza, oraz olejku geraniowego w przypadku wulkanizatu kauczuku naturalnego napełnionego kredą. W przypadku próbek wulkanizatów kauczuku naturalnego napełnionych kredą, zawierających olejek goździkowy, geraniowy lub tymiankowy, oraz napełnionych sadzą z dodatkiem olejku tymiankowego zaobserwowano występowanie strefy zahamowania wzrostu mikroorganizmów (rys. 4). W odniesieniu do wulkanizatu kauczuku naturalnego napełnionego sadzą z udziałem olejku goździkowego oraz wulkanizatu kauczuku naturalnego napełnionego kredą z udziałem olejku geraniowego po 5 tygodniach inkubacji pojawiła się grzybnia, mimo że wcześniej stwierdzono grzybobójcze działanie składników materiału próbki. Świadczy to o nietrwałości modyfikacji właściwości wulkanizatów kauczuku naturalnego za pomocą olejków eterycznych. Taka niestabilność jest jednak pożądana w zastosowaniach materiałów polimerowych, gdzie jest wymagana silna ochrona przeciwpleśniowa, zanikająca z czasem i nieutrudniająca degradacji wyrobu polimerowego, np. w rolnictwie bądź agrotechnice.

PODSUMOWANIE

Z przeprowadzonych badań wynika jednoznacznie, że olejki eteryczne, pomimo niskiej temperatury wrzenia i sugerowanej ograniczonej trwałości w warunkach przetwórstwa materiałów polimerowych, mogą być stosowane do modyfikacji właściwości biobójczych wulkanizatów kauczuku naturalnego. Sorpcja olejków na powierz-



Rys. 4. Strefa zahamowania wzrostu grzybów pleśniowych wokół wulkanizatów kauczuku naturalnego zawierających olejki eteryczne
Fig. 4. Zone of inhibition of mould fungi growth around NR vulcanizates containing essential oils

chni cząstek napelnacza modyfikuje oddziaływania na granicy faz oraz wpływa na stopień usieciowania kauczuku, co przekłada się na właściwości mechaniczne wulkanizatów. Mimo potwierdzonego biobójczego działania wszystkich badanych przez nas, wybranych olejków eterycznych, tylko niektóre z nich nadają wytworzonym wulkanizatom odporność na działanie mikroorganizmów. Najlepsze właściwości biocydowe wykazywały próbki wulkanizatów kauczuku naturalnego zawierające olejek goździkowy, geraniowy lub tymiankowy. W przypadku zastosowania olejku tymiankowego nastąpiło jednak pogorszenie właściwości mechanicznych przy rozciąganiu próbki. Dobór odpowiedniego składnika modyfikującego właściwości biocydowe wulkanizatów kauczuku naturalnego wymaga przeprowadzenia badań zarówno aktywności biobójczej, jak i właściwości mechanicznych materiału elastomerowego zawierającego badaną substancję. Układ można optymalizować pod względem rodzaju napelnacza oraz rodzaju i ilości dodanego olejku eterycznego.

Badania realizowano w ramach projektu POIG 01.01.02-10-123/09: „Zastosowanie biomasy do wytwarzania polimerowych materiałów przyjaznych środowisku”.

LITERATURA

- [1] Pospíšil J., Horák J., Pilár J. i in.: *Polymer Degradation and Stability* **2003**, 82, 145. [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00210-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00210-6)
- [2] Ferradino A.G.: *Rubber Chemistry and Technology* **2003**, 76, 694. <http://www.rubberchemtechnol.org/doi/pdf/10.5254/1.3547763>
- [3] Solera P.: *Journal of Vinyl and Additive Technology* **1998**, 4, 197. <http://dx.doi.org/10.1002/vnl.10042>
- [4] Al-Malaika S.: *Polymer Degradation and Stability* **1991**, 34, 1. [http://dx.doi.org/10.1016/0141-3910\(91\)90109-5](http://dx.doi.org/10.1016/0141-3910(91)90109-5)
- [5] Ratnam C.T., Zaman K.: *Polymer Degradation and Stability* **1999**, 65, 481. [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(99\)00039-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00039-7)
- [6] Coran A.Y.: *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 87, 24. <http://dx.doi.org/10.1002/app.11659>
- [7] Ali Shah A., Hasan F., Shah Z. i in.: *International Biodeterioration and Biodegradation* **2013**, 83, 145. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.05.004>
- [8] Gu J.-D.: *International Biodeterioration and Biodegradation* **2003**, 52, 69. [http://dx.doi.org/10.1016/S0964-8305\(02\)00177-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0964-8305(02)00177-4)
- [9] Li Y., Zhao S., Wang Y.: *Polymer Degradation and Stability* **2011**, 96, 1662. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.06.011>
- [10] Yebra D.M., Kill S., Dam-Johansen K.: *Progress in Organic Coatings* **2004**, 50, 75.
- [11] Solorzano-Santos F., Miranda-Novales M.G.: *Current Opinion in Biotechnology* **2012**, 23, 136. <http://dx.doi.org/10.1016/j.copbio.2011.08.005>
- [12] Ambrogi V., Cerruti P., Carfagna C. i in.: *Polymer Degradation and Stability* **2011**, 96, 2152. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.09.015>
- [13] Rathnayake W.G.I.U., Ismail H., Baharin A. i in.: *Polymer Testing* **2012**, 31, 586. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer-testing.2012.01.010>
- [14] Sudheesh Kumar P.T., Abhilash S., Manzoor K. i in.: *Carbohydrate Polymers* **2010**, 80, 761. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.12.024>
- [15] Rai M., Yadav A., Gada A.: *Biotechnology Advances* **2009**, 27, 76. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.09.002>
- [16] Malinowska-Pańczyk E., Sztuka K., Kołodziejaska I.: *Poli-mery* **2010**, 55, 627.
- [17] Lopez P., Sanchez C., Batlle R., Nerin C.: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2005**, 53, 6939. <http://dx.doi.org/10.1021/jf050709v>
- [18] Perez-Vasquez A., Capella S., Linares E. i in.: *Journal of Pharmacy and Pharmacology* **2011**, 63, 579. <http://dx.doi.org/10.1111/j.2042-7158.2010.01243.x>
- [19] Alviano D.S., Alviano C.S.: *Current Pharmaceutical Biotechnology* **2009**, 10, 106. <http://dx.doi.org/10.2174/138920109787048607>
- [20] Al-Bayati F.A.: *Annals of Clinical Microbiology and Antimicrobials* **2009**, 8, 20. <http://dx.doi.org/10.1186/1476-0711-8-20>
- [21] Cal K.: *Planta Medica* **2006**, 72, 311. <http://dx.doi.org/10.1055/s-2005-916230>

Otrzymano 19 XI 2014 r.