

Badania wybranych właściwości skór modyfikowanych minerałami naturalnymi z dodatkiem preparatu na bazie poliheksametylenobiguanidy

Studies on selected properties of natural mineral modified leathers with the addition of polyhexamethylenebiguanide-based preparation.

Katarzyna Ławińska^{1*}, Dorota Gendaszewska¹, Oksana Kozar², Myroslav Sprynsky³,
Barbara Wionczyk¹

¹Instytut Przemysłu Skórzanego w Łodzi

²Mukachevo State University, Mukachevo

³Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

Abstrakt

Zbadano strukturę i wybrane parametry fizyko-mechaniczne, higieniczne i mikrobiologiczne podszewkowych skór obuwiowych z wypełnieniem opartym na naturalnych kompozytach mineralnych: zeolicie (MMZ), montmorylonicie (MMT) z dodatkiem preparatu na bazie poliheksametylenobiguanidy (PHMB). Badania wykazały poprawę badanych właściwości modyfikowanych próbek w odniesieniu do skór bez dodatku PHMB.

Abstract

The structure and the selected physical and mechanical, hygienic and microbiological parameters of footwear lining leather with filling based on natural mineral composite materials: zeolite (MMZ), montmorillonite (MMT) with an addition of a preparation based on polyhexamethylene biguanide (PHMB) were tested. The research has shown an improvement in the tested properties of the modified samples in relation to leather without PHMB.

Słowa kluczowe: skóra, glinokrzemiany, PHMB, analiza SEM/EDS, odporność na rozdzieranie, przepuszczalność pary wodnej, aktywność przeciwbakteryjna;

Keywords: leather aluminum silicates, PHMB, SEM/EDS analysis, tear resistance, water vapor permeability, antibacterial activity;

1. Wstęp

Większość podstawowych etapów wyprawy skór jest niezmienna od lat, jednak branża skórzana została poddana istotnym zmianom oraz wprowadzono w niej udoskonalenia w zakresie ochrony środowiska [1]. Nowe techniki obróbki i przetwarzania surowca skórzanego odgrywają ważną rolę w dążeniu do większej konkurencyjności oraz efektywności

* autor korespondencyjny: Katarzyna Ławińska: k.lawinska@ips.lodz.pl

środowiskowej [2]. Garbarze poszukują innowacyjnych rozwiązań dotyczących ekologicznych procesów wyprawy skór [3, 4]. Autorzy pracy [5] opracowali przyjazną dla środowiska technologię odwapniania skór za pomocą metod bezamonowych opartych na środkach komercyjnych w odniesieniu do technologii tradycyjnych. Obecnie dąży się do poszukiwania naturalnych substytutów związków chemicznych stosowanych w produkcji skór na różnych jej etapach [6-8]. W pracy Bielaka i wsp. przedstawiono badania nad uszlachetnianiem bydłych skór podszewkowych olejkami eterycznymi wykazującymi działanie antyseptyczne [9].

Jednym z kierunków badań uwzględniających aspekt środowiskowy oraz ekonomiczny jest modyfikowanie struktury skóry przy zastosowaniu materiałów kompozytowych na bazie minerałów naturalnych. Zastosowanie materiałów węglowych na powierzchni włókien kolagenowych działa, jako bariera przeciwko produktom rozkładu gazowego polimeru oraz przeciwko tlenowi pochodzącemu z otoczenia zewnętrznego i przyspieszającego proces spalania, a przy tym nie powoduje pogorszenia właściwości przepuszczalności powietrza ani właściwości mechanicznych materiału [10].

Autorzy pracy we wcześniejszych badaniach wykazali możliwość wykorzystania skór zwierzęcych wyprawionych z wypełnieniem mineralnym, opartym na bazie glinokrzemianów (zeolitu i montmorylonitu), do wytwarzania obuwia bezpiecznego. Wybrane właściwości tych skór w porównaniu do skór z wypełnieniem Tanicor FTG nie różnią się w istotny sposób [11]. Badania wykazały, że zastosowanie łatwo dostępnych, tanich wypełniaczy mineralnych nie obniża jakości badanych skór. Wykorzystanie do modyfikacji skór substytutów wypełniaczy chemicznych, opartych na łatwo dostępnych i korzystnych ekonomicznie minerałach naturalnych, wpisuje się w aktualny trend dotyczący technologii przyjaznych dla środowiska. Rozwiązanie problemów odporności mikrobiologicznej materiałów związane jest z badaniem zmian chemicznych i fizycznych struktury materiałów oraz zachowania ich wewnętrznych właściwości technologicznych i użytkowych.

Celem prezentowanej pracy jest ocena wybranych właściwości higienicznych, fizykochemicznych i mikrobiologicznych skór obuwiovych podszewkowych, które otrzymano w procesach wyprawy z zastosowaniem wypełniaczy mineralnych (zeolitu, montmorylonitu) oraz preparatu o właściwościach garbujących i przeciwbakteryjnych opartych na bazie poliheksametylenobiguanidyny (PHMB). PHMB jest biocydem. W niskich stężeniach niszczy bakterie Gram dodatnie i Gram ujemne oraz szeroki zakres wirusów. Nie pozostawia widocznych śladów na powierzchniach różnych materiałów. Jest odporny na działanie temperatury, promieniowania UV oraz zmienne pH. Zakład Aplikacji Doświadczalnych

Instytutu Przemysłu Skórzanego w Łodzi wykonał syntezę metylo pochodnych PHMB na podstawie patentu [12]. Preparaty na bazie PHMB stanowią przedmiot prac nad optymalizacją efektu ochrony skór przed działaniem bakterii, pleśni i grzybów, jako alternatywę dla stosowanych obecnie w przemyśle garbarskim preparatów przeciwpleśniowych, będących kombinacją wolnych związków fenolowych, bez pentachlororofenoli i innych wielofunkcyjnych fenoli [13].

2. Badania doświadczalne

2.1. Materiały

W badaniach wykorzystano obuwiowe skóry podszewkowe otrzymane z garbowania chromowego (skórę świnią o grubości 0,6–0,8 mm). Do modyfikowania struktury skór użyto materiału kompozytowego złożonego z naturalnych minerałów, tj. zeolitu (MMZ) i montmorylonitu (MMT). Modyfikację (dyspersję) minerałów wykonano przy zastosowaniu heksametafosforanu sodu $(\text{NaPO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w ilości 10% w stosunku do masy suchego minerału. W procesie napelniania i dogarbowania półfabrykatów skórzanych, wypełniacz Tanicor FTG Clariant Polska zastąpiono odpowiednio minerałami MMZ oraz MMT. Zmienione powierzchniowo próbki poddano modyfikacji kąpielowej w 0,5%, 1%, 2,5% oraz 5% roztworach PHMB, których właściwości przedstawiono w tabeli 1. W niniejszym badaniu postanowiono wybrać roztwory w stężeniach od 0,5, 2,5 i 5%.

Tab. 1. Stężenie i gęstość roztworów PHMB.

Stężenie roztworów [%]		Gęstość roztworów [g/cm ³]
Założone	Wyznaczone doświadczalnie	
0,5	0,51	1,023
1,0	1,07	1,033
2,5	2,52	1,043
5,0	5,09	1,090

Do analiz mikrobiologicznych wykorzystano następujące szczepy bakterii: Gram ujemne bakterie *Escherichia coli* (rodzina *Enterobacteriaceae*), Gram dodatnie patogenne ziarniaki *Staphylococcus aureus*, Gram ujemne pałeczki *Pseudomonas aeruginosa* i Gram dodatnie pręciki *Bacillus subtilis*. Szczepy te zostały pozyskane z Ukraińskiej Kolekcji Czystych Kultur

(UCM) w Instytucie Mikrobiologii i Wirusologii imienia D. K. Zabłotnego Ukraińskiej Akademii Nauk [14].

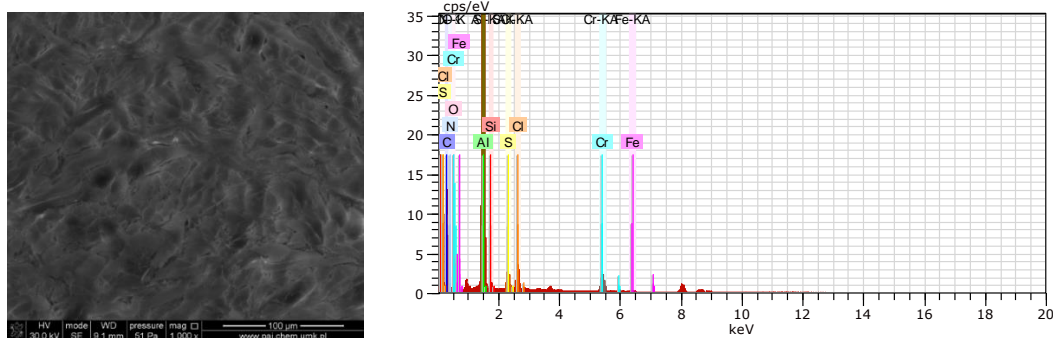
2.2. Metody badawcze

W celu określenia zmian w strukturze skór modyfikowanych przeprowadzono analizę SEM/EDS w Pracowni Analiz Instrumentalnych Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. Badania wybranych właściwości higienicznych oraz fizykochemicznych skór modyfikowanych wykonano w akredytowanym Laboratorium Garbarstwa Instytutu Przemysłu Skórzanego (certyfikat akredytacji Nr AB 033 wydany przez Polskie Centrum Akredytacji). Dla poszczególnych próbek wyznaczono przepuszczalność pary wodnej [15] oraz wytrzymałość na rozdieranie [16].

Analizy mikrobiologiczne przeprowadzono w Instytucie Mikrobiologii i Wirusologii imienia D. K. Zabłotnego na Ukraińskiej Akademii Nauk. W celu sprawdzenia właściwości przeciwbakteryjnych, do analiz wybrano próbki skór z naniesionym preparatem PHMB w stężeniach 0,5%, 2,5% i 5%. Kontrolę stanowiła próbka skóry bez preparatu PHMB. Wybór stężeń był podyktowany potrzebą oszacowania najmniejszego stężenia PHMB, które będzie zapewniało ochronę skóry przed wzrostem badanych szczepów bakterii. W niniejszym artykule zastosowano metodę seryjnych rozcieńczeń. Przygotowano serie płytek ze stałym podłożem wzrostowym, na których posiano 4 szczepy bakterii, a następnie naniesiono odpowiednio przygotowane próbki skór z dodatkiem biocydu (PHMB) o stężeniach podanych w tab. 1. Po określonym czasie inkubacji dokonano oceny strefy zahamowania wzrostu testowanych drobnoustrojów. Dokładna procedura posiewu została przedstawiona w pracy [14].

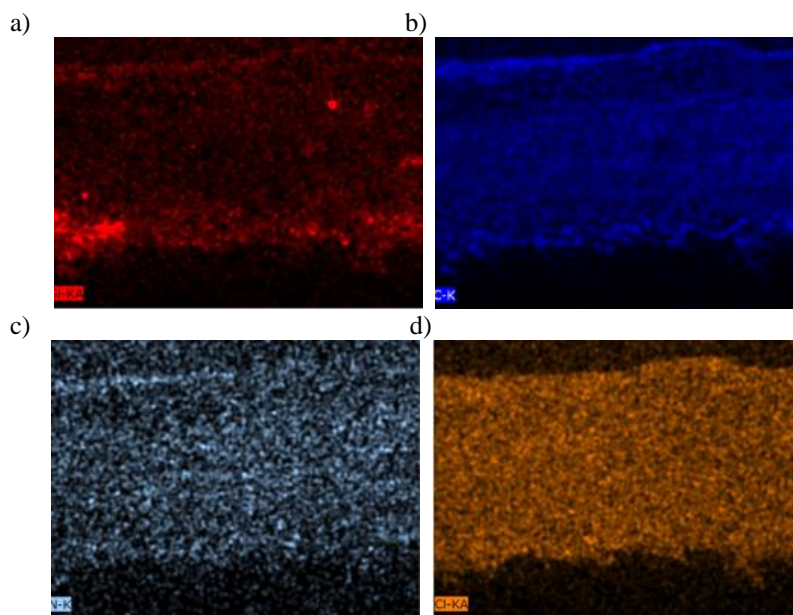
3. Omówienie wyników badań

Na rys. 1 przedstawiono topografię skóry podszewkowej modyfikowanej zeolitem i 5% roztworem PHMB oraz widmo EDS z identyfikacją pierwiastków wchodzących w skład badanej próbki.



Rys. 1. Struktura skóry modyfikowanej MMZ oraz 5% PHMB oraz przykładowe widmo EDS badanej próbki.

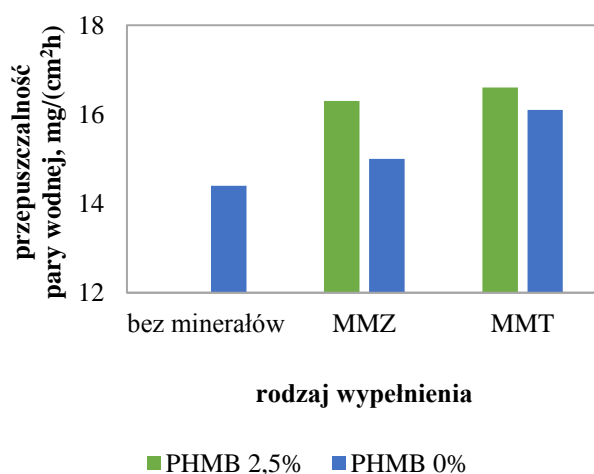
Analiza SEM/EDS umożliwia również wykonanie map pierwiastkowych obrazujących rozłożenie pierwiastków na badanym obszarze próbki skóry (rys. 2). Dla krzemu (rys. 2a) obserwujemy większą koncentrację w przypowierzchniowych warstwach skór, co jest efektem powierzchniowej modyfikacji skór glinokrzemianami (zeolitem) i wynika ze specyficznych cech strukturalnych tych minerałów. Rozkład poszczególnych, bazowych pierwiastków PHMB tj. C, N oraz Cl jest równomierny w całym przekroju skóry, co potwierdza poprawność kąpielowej modyfikacji skór roztworami PHMB.



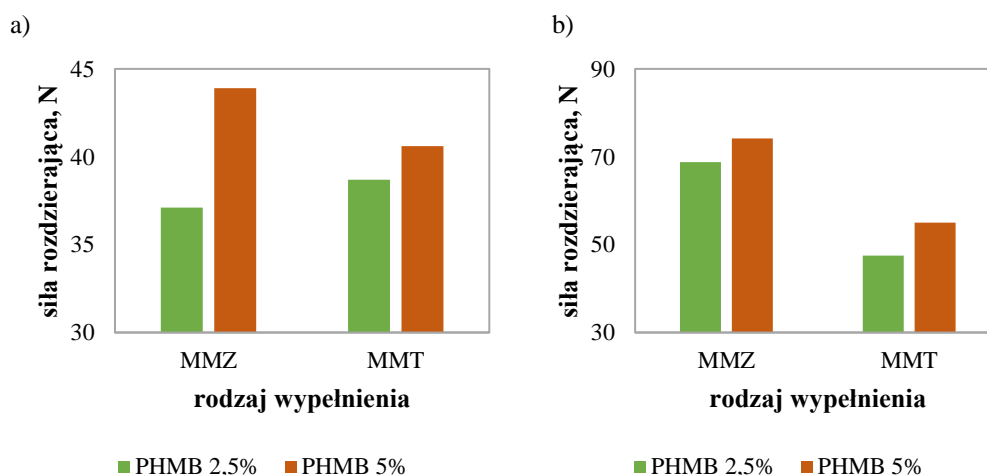
Rys. 2. Mapy kluczowych pierwiastków wchodzących w skład skór modyfikowanych: a) Si, b) C, c) N, d) Cl.

Wyniki badań przepuszczalności pary wodnej skór modyfikowanych z różnym wypełnieniem mineralnym przedstawiono na rys. 3. Zastosowanie w skórkach wypełnienia mineralnego na bazie zeolitu (MMZ) oraz montmorylonitu (MMT) zwiększa przepuszczalność

pary wodnej. Ponadto wzrost tego parametru obserwuje się dla modyfikacji skór 2,5 % PHMB w odniesieniu do próbek z poszczególnym wypełnieniem mineralnym bez dodatku biocydu. Dodatek PHMB zwiększa odporność na rozdzieranie skór modyfikowanych glinokrzemianami (rys. 4). Zarówno dla wypełniania zeolitem, jak i montmorylonitem widoczny jest wzrost siły rozdzierającej dla skór modyfikowanych 5% roztworem PHMB (dla dwóch miejsc pobrania: standard oraz bok). Dla uzupełnienia określono zawartość PHMB w skórkach po przeprowadzonej modyfikacji kąpielowej 5% roztworem, która wyniosła 3,70-3,82% (określono metodą miareczkową).



Rys. 3. Przepuszczalność pary wodnej modyfikowanych skór podszewkowych (miejsce pobrania standardowe) dla różnego rodzaju wypełnienia oraz dodatku PHMB.



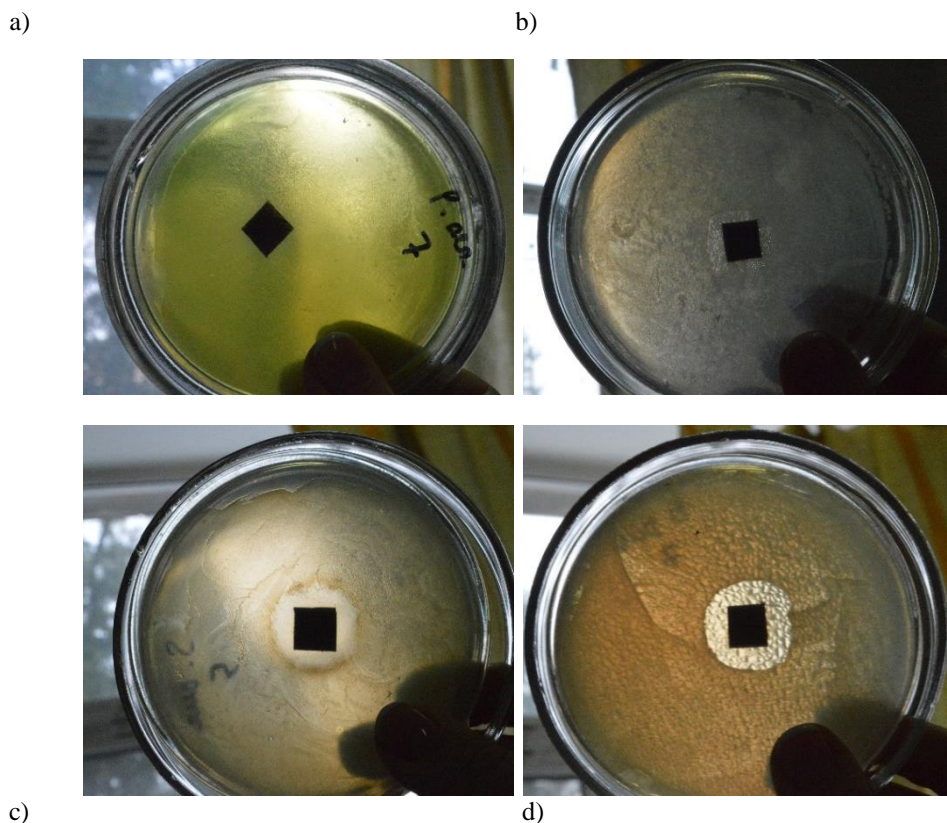
Rys. 4. Odporność na rozdzieranie modyfikowanych skór podszewkowych (miejsce pobrania: a) bok, b) standard).

Wyniki badań aktywności przeciwdrobnoustrojowej badanych prób zostały przedstawione na rysunkach 5a – 5d oraz w tab. 2. Można zauważyć, że im większe stężenie PHMB było naniesiona na próbkę skóry, tym większy był promień strefy zahamowania wzrostu badanych szczepów bakterii na płytkach (rys. 5). Oznacza to, że im większe stężenie roztworu PHMB, tym większa aktywność przeciwbakteryjna tego roztworu. Co ciekawe, zastosowanie jedynie wypełnienia mineralnego, bez dodatku PHMB (kontrola), również wywoływało efekt bakteriobójczy w przypadku bakterii *Staphylococcus aureus* (tab. 2). Tym samym można stwierdzić, że zastosowanie wypełnienia mineralnego, opartego na bazie glinokrzemianów (m.in. zeolitu) zwiększa odporność obrabianego materiału na działanie bakterii. Pomijając próbki skór z dodatkiem 5% roztworu PHMB, to ich trwałość biologiczna była zazwyczaj wyższa w przypadku próbek z wypełnieniem MMZ w porównaniu z tymi, które miały wypełnienie MMT. Wynika to bezpośrednio ze struktury zastosowanych wypełniaczy mineralnych. Większość bakterii nie może penetrować struktury wypełniacza mineralnego z uwagi na niewielkie wymiary otworów w zastosowanych minerałach. Poza tym, zewnętrzna powierzchnia zeolitu jest zbyt mała, aby skutecznie utrzymywać kolonie bakterii, ale jest wystarczająca, aby sorbować jony kationowych substancji polimerowych – jak w przypadku PHMB. Co więcej, zeolity, jako silne materiały sorbujące, mogą wychwytywać niezwiązany środek garbujący z półproduktu, który również ma właściwości biobójcze. Jednakże w żadnym przypadku nie zaobserwowano aktywności biobójczej wobec agresywnych bakterii *Pseudomonas aeruginosa*. Bakterie te wykazały odporność zarówno na zastosowanie wypełniaczy mineralnych jak i dodatek PHMB.

Tab. 2. Strefa zahamowania wzrostu badanych szczepów bakterii.

Stężenie PHMB [%]	<i>E.coli</i>		<i>S.aureus</i>		<i>P. aeruginosa</i>		<i>B. subtilis</i>	
	MMZ	MMT	MMZ	MMT	MMZ	MMT	MMZ	MMT
0	-	-	-	+/-	-	-	-	-
0,5	-	-	+/-	+/-	-	-	+2mm	+2mm
2,5	-	+1,5mm	+1,5mm	+3mm	-	-	+3mm	+6mm
5,0	-	+2,5mm	+2,5mm	+6mm	-	-	+6mm	+4mm

(+/-)-zahamowanie wzrostu bakterii, (+)-zniszczenie bakterii w określonym promieniu



Rys. 5. Wyniki pomiaru aktywności mikrobiologicznej roztworu PHMB w różnych stężeniach
a) 0% b) 0,5% c) 2,5% d) 5%.

4. Wnioski

Po przeprowadzonych badaniach wyciągnięto następujące wnioski:

- Rozkład poszczególnych bazowych pierwiastków PHMB, tj.: C, N oraz Cl jest równomierny w całym przekroju skóry, co potwierdza poprawność kąpielowej modyfikacji skór roztworami PHMB. Powierzchniowa modyfikacja skór glinokrzemianami powoduje wyższą koncentrację krzemu (Si) w przypowierzchniowych warstwach skór.
- Zastosowanie w skórkach wypełnienia mineralnego na bazie zeolitu oraz montmorylonitu zwiększa przepuszczalność pary wodnej. Wzrost tego parametru obserwuje się również dla modyfikacji skór 2,5% PHMB. Dodatek biocydu zwiększa również odporność na rozdieranie skór modyfikowanych glinokrzemianami.
- Wraz ze wzrostem stężenia roztworu PHMB naniesionego na próbki skór, rośnie aktywność przeciwdrobnoustrojowa wobec szczepów: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* oraz *Bacillus subtilis*. Szczepy *Pseudomonas aeruginosa* w

żadnym zbadanym przypadku nie wykazały wrażliwości na zastosowane dodatki do skór.

Źródło finansowania

Pracę wykonano w ramach działalności statutowej 233.12/17.

Literatura

- [1] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady Europy 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola).
- [2] Rydin S., Black M., Scalet M.B., Canova M.: *Dokument referencyjny (BREF) dotyczący najlepszych dostępnych technik (BAT) dla: Garbowanie skór*, 2013.
- [3] Aravindhana R., Madhan B., Raghava Rao J.: *Studies on tara-phosphonium combination tanning: approach towards a metal free eco- benign tanning system*, The ALCA Journal, 110 (3), 2015, str. 80 – 87.
- [4] Musa A. E., Gasmelseed G.A.: *Combination tanning system for manufacture of shoe upper leathers: cleaner tanning process*, JSLTC, 96, 2012, str. 239 – 245.
- [5] Myjak W., Mendrycka M.: *Metody odwapniania skór przyjazne dla środowiska naturalnego*, [w:] *Przemysł garbarski w świetle problematyki technologicznej i środowiskowej*, P. Olszewski, Instytut Przemysłu Skórzanego, Kraków, 2017, str. 19 – 27.
- [6] Olle L., Diaz J., Casas C., Bacardit A.: *Low carbon products to design innovative leather processes. Part IV: manufacture of automotive leather using tara*, The ALCA Journal, 111(5), 2016, str. 185 – 191.
- [7] Bacardit A., Diaz J., Casas C., Olle L.: *Low carbon products to design innovative leather processes. Part III: optimization of an eco-friendly formulation using tara*, The ALCA Journal, 110(9), 2015, str. 302 – 309.
- [8] Bacardit A., Gonzalez M., Van der Burgh S., Armengol J., Olle L.: *Development of a new leather intermeditate: wet-bright with a high dye affinity*, The ALCA Journal, 111 (3), 2016, str. 113 – 122.
- [9] Bielak E., Marcinkowska E., Syguła-Cholewińska J., Golonka J.: *An examination of antimicrobial activity of lining leathers fatliquored with essential oils*, The ALCA Journal, 111(6), 2016, str. 213 – 220.
- [10] Plavan V., Koliada M., Pol`Ka T., Barsukov V.: *Zastosowanie materiałów węglowych do uzyskania skóry o właściwościach ognioodpornych*, [w:] *Przemysł garbarski w świetle problematyki technologicznej i środowiskowej*, P. Olszewski, Instytut Przemysłu Skórzanego, Kraków, 2017, str. 57 – 62.
- [11] Kozar O., Ławińska K., Wionczyk B.: *Badania wpływu naturalnych napelniaczy mineralnych na właściwości skór wyprawionych przeznaczonych do produkcji obuwia bezpiecznego*, Technologia i Jakość Wyrobów, 61, 2016, str. 30 – 36.
- [12] Patent RU 2258064 C1, Kuzniecowa O.J., Koszelewa O., Popowa E.N.: *Sposób otrzymywania produktów polimerowych do obróbki skóry*, 2004.
- [13] Kosińska K., Gromada J., Szuster L., Wyrębska Ł.: *Ocena możliwości zastosowania nowych, wielofunkcyjnych preparatów na bazie poliheksametylenobiguanidyny w procesach wyprawy skór*, Technologia i Jakość Wyrobów, 59, 2014, str. 48 – 54.
- [14] Kozar O., Sprynskyy M., Hrechanyk Yu., Ohmat O., Lawinska K., Rosul R., Himych V.: *Formation of leather biostability with the use of cationic polyelectrolytes*, Easten-European Journal of Enterprise

Technologies, 86, 2017, str. 39 – 47.

[15] PN-EN ISO 20344: 2012: *Środki ochrony indywidualnej - Metody badania obuwia.*

[16] PN-EN ISO 3377-2:2016-06: *Skóra wyprawiona - Badania fizyczne i mechaniczne - Wyznaczenie siły rozdzierającej - Część 2: Rozdzieranie dwustronne.*