

**De ontwikkeling
van een schimmeltoets
voor kunststoffen**

IR. W. HAZEU

De ontwikkeling van een schimmeltoets voor kunststoffen

1. Inleiding

Bij het toenemende gebruik van kunststoffen in de praktijk blijkt dat er in bepaalde gevallen beschadiging door micro-organismen kan optreden. Hieraan is in de literatuur de nodige aandacht besteed. Een van de eerste gevallen van microbiologisch bederf van kunststoffen op grote schaal werd tijdens en na de tweede wereldoorlog gesignaleerd door Harvey (1948). Het bleek dat militaire regenjassen, bestaande uit gecoat weefsel snel hun soepelheid verloren en in korte tijd geheel onbruikbaar werden. De oorzaak was schimmelaantasting van de in de coating gebruikte weekmaker.

Verder kan hier genoemd worden het werk van Berk en Teitell (1957) die een groot aantal weekmakers onderzochten op hun aantastbaarheid door micro-organismen. In dit tijdschrift werd het algemene probleem van het biologisch bederf van kunststoffen uiteengezet door Hueck (1959) en het bederf van weekmakers door Hueck-v. d. Plas (1960). In dit artikel zal aandacht worden geschonken aan de wijze, waarop men de schimmelresistentie van kunststoffen kan onderzoeken. Dat niet alle kunststoffen even inert zijn ten opzichte van micro-organismen wordt vaak niet als zodanig onderkend. Nog heerst in vele kringen de mening dat „plastic niet kan rotten”. Deze mening wordt echter door de feiten gedeeltelijk weerlegd.

Bij kunststoffen bestaande uit zuivere polymeren behoeft men over het algemeen geen rekening te houden met mogelijke microbiologische aantasting. Wel echter bij samengestelde materialen, bestaande uit een polymeer en een of meer weekmakers, stabilisatoren, vulstoffen, smeermiddelen etc. Een aantal van deze toevoegingen kunnen als voedingsbodem voor micro-organismen dienen.

Het bederf van kunststoffen kan van verschillende aard zijn. Enerzijds kunnen de mechanische eigenschappen van b.v. weekgemaakt pvc aanmerkelijk veranderen tengevolge van de week-

SUMMARY

The scope and principles of a fungus-resistance test for plastics are discussed. Some attention is given to the growth-requirements of fungi. The possibilities of the test method are illustrated by some figures obtained for PVC foil, plasticized with di-iso octyl-sebacate, after different test periods.

makeraantasting. Aan de omvang van deze veranderingen wordt later in dit artikel aandacht geschonken.

Anderzijds kunnen de esthetische eigenschappen van een produkt ongunstig beïnvloed worden door het optreden van schimmelgroei, waarbij de mechanische eigenschappen niet merkbaar veranderen. In bepaalde gevallen, b.v. bij kunststofbekledingsstoffen, gordijnen, verpakkingsmaterialen etc. is een dergelijke oppervlakkige begroeiing ongewenst.

Bij isolatiematerialen voor elektronische apparatuur kan een dergelijke begroeiing zelfs lekstroompjes en daardoor niet naar behoren functioneren van het apparaat tengevolge hebben. Als laatste voorbeeld van deze vorm van beschadiging kan de verkleuring van weekgemaakt pvc, tengevolge van pigmenten uitgescheiden door micro-organismen genoemd worden (Girard 1959).

In het onderstaande zal een uiteenzetting worden gegeven over de ontwikkeling van een schimmeltoets voor kunststoffen. Het doel van deze toets is binnen een redelijke tijd en op gestandaardiseerde wijze te bepalen wat het effect is van de inwerking van schimmels op de eigenschappen van kunststoffen. De toets kan zowel met de grondstoffen als met de eindprodukten in de vorm van buizen, folies, films en plaatjes worden uitgevoerd.

Daarnaast kan men de toets gebruiken voor samengestelde produkten, die slechts gedeeltelijk uit kunststof bestaan, zoals gecoate katoenen weefsels.

2. Het principe van de toets

Voor een goed begrip van het principe van de schimmeltoets wordt eerst enige aandacht geschonken aan de verschillende factoren die noodzakelijk zijn voor de ontwikkeling van micro-organismen in het algemeen.

Deze factoren zijn:

1. De aanwezigheid van voldoende water.
2. Een koolstofbron.
3. Een stikstofbron en essentiële mineralen.
4. Een voor groei gunstige temperatuur.

Genoemde factoren worden in bovenstaande volgorde nader toegelicht.

1. De aanwezigheid van voldoende water

Belangrijker dan de absolute hoeveelheid water in een bepaalde omgeving is de relatieve vochtigheid. In extreme gevallen kunnen schimmels zich reeds ontwikkelen bij ca. 75 % relatieve vochtigheid, maar in het algemeen treedt belangrijke schimmelgroei pas op bij 90 % relatieve vochtigheid of hoger. Hierbij wordt de aandacht gevestigd op het feit dat de relatieve vochtigheid op het oppervlak van wanden en voorwerpen hoger kan zijn dan in de omringende ruimte, b.v. door kleine temperatuurverschillen of de aanwezigheid van hygroscopische stoffen.

2. Een koolstofbron

Micro-organismen kunnen een enorme verscheidenheid aan verbindingen als koolstofbron voor hun energievoorziening en celopbouw gebruiken. Dit kunnen zowel laagmoleculaire als hoogmoleculaire stoffen zijn. Zoals reeds genoemd, zijn in dit verband bij kunststoffen vooral de laagmoleculaire componenten, in het bijzonder weekmakers van belang.

3. Een stikstofbron en essentiële mineralen

Voor de opbouw van celmateriaal zijn behalve koolstof ook stikstof, zwavel, fosfaten en in mindere mate een aantal metalen van belang. De stikstofbron kan organisch of anorganisch zijn, afhankelijk van het micro-organisme. Schimmels kunnen met een ammoniumzout of nitraat als stikstofbron en met enkele andere minerale zouten in hun behoefte voorzien om het gehele spectrum aan celbestanddelen te synthetiseren. Behalve de samenstelling van het milieu, is ook de pH be-

langrijk. De snelste groei treedt op in een zwak zuur of neutraal milieu.

4. De temperatuur

Het temperatuurtraject waarbinnen schimmels zich goed ontwikkelen loopt ongeveer van 0 tot 40° C. Het optimum voor de meest voorkomende schimmels ligt ongeveer tussen 20 en 30° C. Als extreem geval kan vermeld worden het voorkomen van schimmelgroei op wanden van koelhuizen.

Hoewel men zou verwachten dat in slechts weinig gevallen aan alle eisen wordt voldaan, blijken de praktijkomstandigheden bij opslag of gebruik van goederen vaak zodanig te zijn, dat zich schimmels kunnen ontwikkelen.

Binnen het kader van de door de biologisch-chemische afdeling van het Centraal Laboratorium T.N.O. uitgevoerde werkzaamheden betreffende het biotisch bederf van materialen werd, met gebruikmaking van bovengenoemde principes, een schimmeltoets voor kunststoffen ontwikkeld.

3. De uitvoering van de toets

Voor de uitvoering van de schimmeltoets maakt men gebruik van twee voedingsbodems.

Eén voedingsbodem (M.T.M.-agar)* bevat uitsluitend de stikstofbron en andere voor groei noodzakelijke minerale zouten opgelost in water. De voedingsbodem wordt half-vast gemaakt door het toevoegen van agar. Deze voedingsbodem bevat dus geen assimileerbare koolstofbron. De andere voedingsbodem (C.D.-agar)** bevat behalve een stikstofbron en minerale zouten ook saccharose als koolstof- en energiebron.

De voedingsbodems worden opgesmolten en uitgegoten in steriele Petri-schalen. Na afkoelen en opstijven van de agar worden de monsters van het te onderzoeken materiaal, zonodig na voorafgaande sterilisatie, op het oppervlak van de agar gelegd. Hierbij worden de grootte en vorm van de monsters aangepast aan een eventueel na de schimmeltoets uit te voeren mechanische of elektrische meting. De maximale grootte van het monster wordt echter bepaald door de diameter van de Petri-schaal (ca. 12 cm). Voor speciale doeleinden kan de toets echter worden aangepast, zodat ook grotere monsters kunnen worden onderzocht.

Na het opbrengen van de monsters worden deze geënt met een schimmelsporensuspensie in een minerale zouten-oplossing met dezelfde samenstelling als de M.T.M.-agar.

* M.T.M. = mildew test medium.

** C.D. = Czapek-Dox naar de samenstellers van de voedingsbodem.

Over het algemeen gebruikt men hiervoor een mengcultuur, d.w.z. dat men een mengsel maakt van de sporen van enkele schimmelsoorten. In principe kan de proef ook uitgevoerd worden met slechts een enkele schimmel, een reïncultuur. Om praktische redenen wordt echter de voorkeur gegeven aan een mengcultuur omdat men in de praktijk ook altijd met een mengsel van schimmels te maken heeft.

Na het enten worden de Petri-schalen gedurende enkele weken bij constante temperatuur geïncubeerd. Na deze periode wordt de schimmelgroei op de strookjes visueel beoordeeld.

Indien duidelijke schimmelgroei optreedt op de strookjes, gelegd op M.T.M.-agar, wijst dit op een door schimmels aantastbare component in het materiaal. Foto 1 toont de schimmelgroei op een strookje pvc weekgemaakt met dihexyladipaat na 4 weken incuberen op M.T.M.-agar bij 30 °C. Foto 2 toont een detail van het strookje met scherpe belichting tegen een donkere achtergrond. Hierop is duidelijk te zien, dat de schimmel zich ontwikkeld heeft op het oppervlak van het materiaal. Indien geen groei optreedt op strookjes gelegd op M.T.M.-agar maar wel op C.D.-agar betekent dit dat het materiaal inert is, dus geen aantastbare component bevat maar evenmin weerstand biedt tegen overgroeiing. Indien aan het materiaal een schimmelwerende stof (fungicide) is toegevoegd, blijkt dit uit het ontbreken van schimmelgroei op het strookje en vaak uit een onbegroeide zone(hof) rondom het strookje.

Deze hof ontstaat doordat het fungicide enigszins diffundeert in de omringende voedingsbodem. Het hangt van de toepassing van het materiaal af welk onderdeel van de toets het belangrijkste is. Indien het materiaal geen voedingsbodem voor schimmels mag vormen, wordt vooral aandacht besteed aan het optreden van groei op M.T.M.-agar; indien daarentegen zelfs geen schimmelgroei mag optreden bij uitwendige vervuiling met organische stof, dan is het voorkomen van groei op C.D.-agar van betekenis. Over het algemeen zal men er echter de voorkeur aan geven om behalve door de visuele beoordeling, ook door het meten van een materiaaleigenschap een indruk te krijgen van de schimmelresistentie.

Dit kan vooral in twijfelgevallen, waarbij slechts geringe groei optreedt, een indruk geven van de praktische waarde daarvan.

De eigenschappen van kunststoffen die zich hiervoor lenen, zijn o.a. treksterkte, rek bij breuk, elasticiteitsmodulus, scheursterkte, torsiemodulus etc. Een goede maat voor het weekmakerverlies is ook de gewichtsafname van het materiaal tijdens de proef.

4. Enkele resultaten verkregen met de schimmeltoets

Teneinde de praktisch waarde van de schimmeltoets nader te bestuderen werd een reeks experimenten met verschillende soorten weekgemaakt pvc uitgevoerd. Daarvoor werden enkele folies met bekende weekmakersamenstelling gebruikt. Van deze folies, waarvan de dikte 0,24-0,27 mm bedroeg, werden strookjes van 1 x 10 cm geponst, waarmee op boven beschreven wijze een schimmeltoets werd uitgevoerd gedurende 1, 2, 3, 4, 6, 8 of 10 weken.

Na deze perioden werden de treksterkte en rek bij breuk van de strookjes bepaald met een Instron-dynamometer*, terwijl uit de helling van het trek-rek diagram de modulus bij 1% rek werd afgelezen.

Daarnaast werd eveneens de verandering van de elasticiteitsmodulus volgens de „vibrating reed” methode bepaald. Deze methode berust op het meten van de resonantiefrequentie van een strookje van bepaalde afmetingen. Daartoe wordt het strookje bevestigd aan een klemmetje, dat verbonden was met een elektromagnetische aanstoter. Deze brengt men met behulp van een

* Deze werkzaamheden werden uitgevoerd bij het Kunststoffeninstituut T.N.O.

Foto 1.

Schimmelgroei op een strookje pvc weekgemaakt met dihexyladipaat na 4 weken incuberen bij 30°C. (Ring belichting, vergroting 8 x).

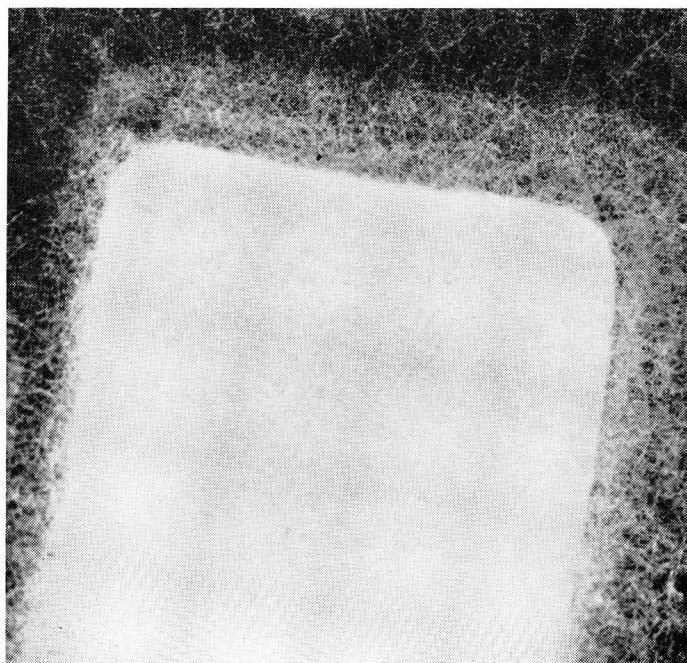
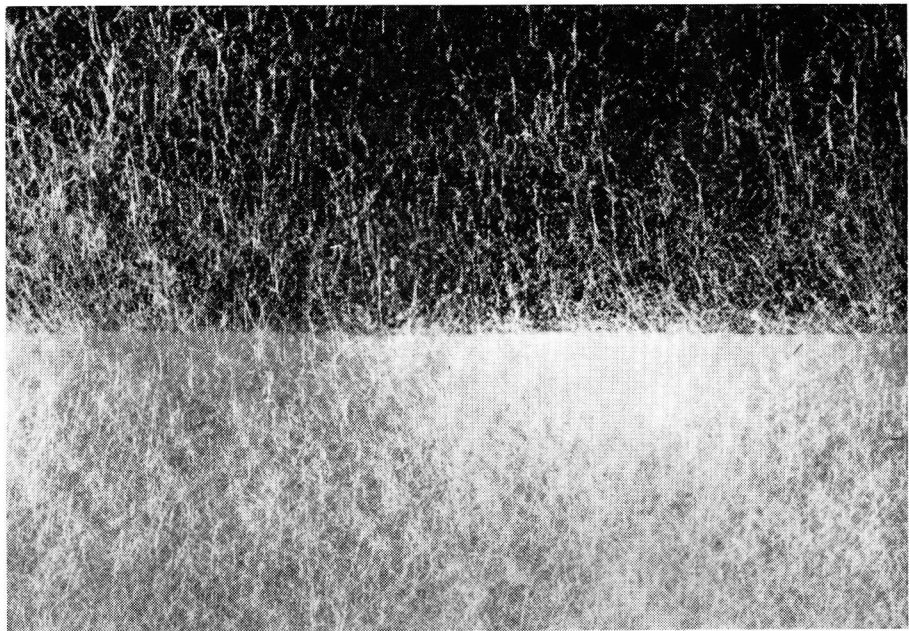


Foto 2.
Een detail van
hetzelfde strookje.
(Scherende belichting,
vergroting 8 x).



toongenerator zodanig in trilling dat het eenzijdig ingeklemde strookje gaat resoneren. Op deze wijze kan men de grond- of boventoon van het strookje bepalen en daaruit de elasticiteitsmodulus berekenen volgens de formule:

$$E = \frac{12\nu^2 \zeta l^4}{cd^2}$$

E = elasticiteitsmodulus in dyne/cm²

ν = resonantiefrequentie in Hz

d = dikte van het strookje in cm

l = vrije lengte van het strookje in cm

ζ = soortelijke massa in g/cm³

c = constante afhankelijk van de trillingsvorm

Voor de grondtoon die het gemakkelijkst is te bepalen geldt dat $c = 0,3136$. Vaak is het voldoende om alleen de verandering van de elasticiteitsmodulus ten opzichte van de blanco te bepalen.

Hoewel enkele details van de methode nog nader uitgewerkt moeten worden, blijkt deze toch een waardevol hulpmiddel om met relatief kleine hoeveelheden materiaal metingen te verrichten.

De twee genoemde methoden zijn niet volkomen met elkaar vergelijkbaar, omdat de omstandigheden tijdens de meting verschillen, maar zij geven toch een duidelijk beeld van eventuele stijfheidsveranderingen van het materiaal.

Op foto 3 ziet men de opstelling voor het meten van de resonantiefrequentie volgens de „vibrating reed” methode met links de aanstoter en rechts de toongenerator.

In de tabel worden de resultaten weergegeven van een schimmeltoets uitgevoerd met pvc weekgemaakt met di-octyl-sebacaat (70 % Solvic 122 en 30 % D.O.S.). De waarden zijn het gemiddelde van 5 metingen, behalve de resonantiefrequentie die in 3-voud werd gemeten.

Door de vrij grote spreiding die in het algemeen

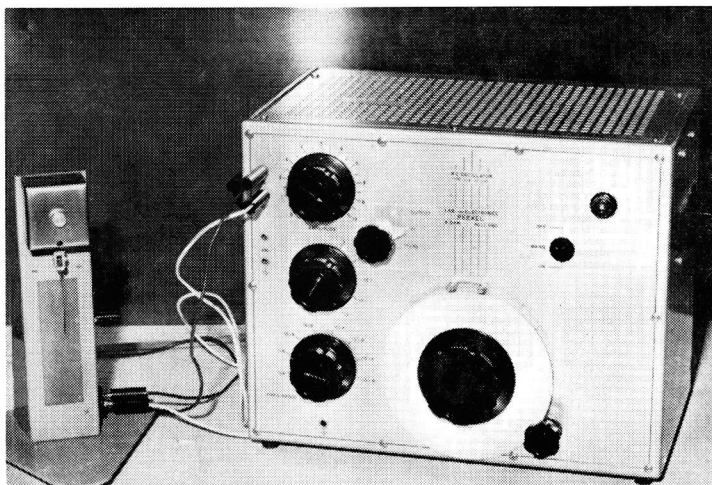


Foto 3.
Opstelling van de apparatuur voor het
meten van de resonantiefrequentie.

TABEL

Treksterkte, rek na treksterkte bij breuk en verandering van de modulus bij 1 % rek en de elasticiteitsmodulus volgens de „vibrating reed” methode van strookjes pvc (weekgemaakt met D.O.S.) na verschillende incubatieperioden.

M.T.M.-agar Incubatieperiode	Treksterkte kg/cm ²	Rek bij breuk %	Modulus bij 1 % rek t.o.v. blanco	Modulus volgens „vibrating reed” methode t.o.v. blanco
blanco	79	57	1	1
1 week	108	57	3	5
2 weken	140	37	8	9
3 weken	139	29	9	8
4 weken	183	12	14	12
6 weken	205	7	15	16
8 weken	220	6	16	18
10 weken	209	3	18	21
C.D.-agar Incubatieperiode				
blanco	79	57	1	1
1 week	83	53	2	1
2 weken	113	52	5	4
3 weken	127	31	8	9
4 weken	164	24	13	8
6 weken	238	3	21	13
8 weken	260	4	22	13
10 weken	260	3	22	16

bij schimmelproeven optreedt, wordt echter de voorkeur gegeven aan een uitvoering in 10-voud. Het in dit geval vrij kleine aantal monsters verklaart waarschijnlijk het afwijkend gedrag van enkele waarden. Bovendien wordt de verandering van ζ en d klein verondersteld en daarom verwaarloosd, wat bij sterke aantasting niet meer verantwoord is. Toch kan uit de gegevens in de tabel geconcludeerd worden, dat schimmelaantasting van weekgemaakt pvc een grote verandering van de mechanische eigenschappen tengevolge kan hebben.

De treksterkte toont een aanzienlijke toename, de rek bij breuk daalt tot een fractie van de uitgangswaarde en de elasticiteitsmodulus stijgt tot ruim het 20-voudige.

Uit de gewichtsafname van de strookjes na een incubatieperiode van 10 weken bleek dat meer dan 75 % van de weekmaker verdwenen was. Volgens waarnemingen van Burgess (1964), die eveneens het gewichtsverlies van weekgemaakt pvc tengevolge van schimmelaantasting bepaalde, hangt dit sterk af van de dikte van de gebruikte folies.

Bij dikkere folies verloopt het proces langzamer, mogelijk omdat de migratie van weekmaker naar

het oppervlak van het strookje de snelheidsbeperkende factor is.

Concluderend kan worden gezegd dat de hierboven beschreven schimmeltoets voor kunststoffen de mogelijkheid biedt om binnen het laboratorium in redelijk korte tijd een indruk te krijgen van de schimmelresistentie van verschillende kunststofsamenstellingen.

LITERATUUR

1. Berk, S., H. Ebert, L. Teitell.
Utilization of plasticizers and related organic compounds by fungi. *Ind. Eng. Chem.* **49** (7), 1115-1124 (1957).
2. Burgess, R. and A. E. Darby.
Two tests for the assessment of micro-biological activity on plastics. *British Plastics* **37**, 32-37 (1964).
3. Girard, T. A. and C. F. Koda.
Pink discoloration of vinyls. *Modern Plastics* **36** (10), 148-49 (1959).
4. Harvey, J. V.
The Role of fungi in the degradation of raincoating materials.
Office of the Quartermaster General, Memorandum Report No. GB-56 12 May 1948.
5. Hueck, H. J.
Biologisch bederf van kunststoffen. *Plastica* **12**, 24-36 (1959).
6. Hueck - van der Plas, E. H.
Biologisch bederf van weekmakers in pvc. *Plastica* **13**, 1216-1220 (1960).