

УДК 624.071.23 + 629.3.027.531: 582.28.

А.І. Чуєнко, А.Г. Суббота, Н.М. Жданова

*Інститут мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України,
вул. Академіка Заболотного, 154, Київ МСП, Д03680, Україна*

ДЕСТРУКЦІЯ СУЦІЛЬНОЛИТИХ ГУМОВИХ ШИН МІКРОСКОПІЧНИМИ ГРИБАМИ

Досліджено грибостійкість двох типів суцільнолитих гумових шин, що містили натуральний та синтетичний пластифікатори, з використанням стандартних тест-культур мікроскопічних грибів та ізолятів, виділених з гумових субстратів. Встановлено, що такі ізоляти здатні викликати пошкодження шин обох типів на відміну від стандартних видів, які викликали ураження лише тих шин, що містили синтетичний пластифікатор. Стійкість до ураження мікроскопічними грибами шин обох типів під дією видів грибів, виділених з гумових матеріалів, суттєво зменшується з часом випробування (на 28-му та 365-ту добу), що проявляється у вигляді повного обростання зразків, деструкції їх поверхні та зміні твердості. Такі зміни супроводжуються протіканням процесів окиснення каучуку, руйнування пластифікаторів та вилужування неорганічних наповнювачів гуми (крейди, каоліну та цеоліту), що відображається на ІЧ-спектрограмах досліджених зразків у вигляді наявності, відсутності, або різної інтенсивності частот коливань, що відповідають ароматичним, гідроксильним, складноєфірним, спиртовим, нітрильним та неорганічним групам.

Ключові слова: грибостійкість, суцільнолиті гумові шини, мікроскопічні гриби, деструкція, дефекти поверхні, твердість, ІЧ-спектрометрія.

Розробка матеріалів з використанням вторинної сировини є одним із перспективних напрямків полімерної хімії. При цьому вирішуються як економічні, так і екологічні проблеми (економія вихідної сировини, утилізація відходів), що є надзвичайно важливим для гумотехнічної промисловості, в якій відходи, зокрема зношених автомобільних шин, сягають мільйонів тон на рік [1, 2, 3]. Дослідження з грибостійкості гумотехнічних матеріалів (ГТМ), виготовлених із застосуванням вторинної сировини та компонентів, стійкість яких до ураження мікроскопічними грибами не визначена, є актуальним завдяки тому, що дає змогу оцінити опір таких матеріалів до дії мікроміцетів у природних умовах та попередити випуск продукції чутливої до такого впливу.

© А.І. Чуєнко, А.Г. Суббота, Н.М. Жданова, 2010

Але таке оцінювання не відображає механізмів біопшкодження. Для отримання повної інформації випробування з грибостійкості мають бути доповнені оцінкою структури, вивченням фізичних та хімічних властивостей досліджених ГТМ.

Крім того, дані щодо змін хімічної структури зразку можуть бути використані у встановленні механізму деструкції гуми мікроскопічними грибами, що в свою чергу дасть змогу оцінити ефективність запобіжних заходів, направлених на захист ГТМ від біопшкодження.

Метою роботи було виявлення змін фізичних та хімічних властивостей ГТМ після довготривалого випробування з грибостійкості.

Матеріалами дослідження були два типи суцільнолітих гумових шин ($d=200$ мм), що мали однаковий компонентний склад, але відрізнялися за типом пластифікатора. Шини першого типу (ШН) містять натуральний пластифікатор (ПН), шини другого типу (ШС) – синтетичний пластифікатор (ПС). ПН і ПС, як окремі компоненти гумових шин, також були матеріалами наших досліджень.

Визначення грибостійкості вищезазначених зразків здійснювали за методом І ГОСТ 9.049–91 “Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов” із використанням наступних мікроскопічних грибів: *Aspergillus niger* van Tieghem, *A. terreus* Thom, *A. oryzae* (Ahlburg) Cohn, *Chaetomium globosum* Kunze, *Paecilomyces variotii* Bainer, *Penicillium aurantiogriseum* Dierckx, *P. chrysogenum* Thom, *P. funiculosum* Thom, *Trichoderma viride* Persoon [4].

Поряд із цим грибостійкість зразків досліджували за аналогічною методикою, але з використанням культур грибів, виділених з гумових субстратів за період 2007–2009 рр., що мали частоту трапляння 30 % і вище. До таких видів відносилися: *Alternaria alternata* (Fries:Fries) von Keissler, *Aspergillus flavus* Link, *A. sydowii* (Bainer et Satory) Thom et al., *A. ustus* (Bainer) Thom et Church, *Cladosporium cladosporioides* (Fresenius) de Vries, *C. sphaerospermum* Penzig, *Fusarium poae* (Peck) Wollenweber, *Penicillium chrysogenum*, *P. expansum* Link, *Trichoderma viride* [4, 5].

Метод І дає змогу дослідити ріст грибів за наявності лише тих поживних речовин, які містяться в досліджуваному матеріалі. З цієї метою всі шини попередньо відмивали гарячою (50 ± 10 °С) дистильованою водою [4], і, залежно від умов проведення експерименту, розподіляли на три групи: “Контроль 1”, “Контроль 2”, “Дослід”.

Шини групи “Контроль 1” знаходилися в приміщенні лабораторії при 20 ± 2 °С і відносній вологості повітря (ВВП) 60 ± 5 %. Шини групи “Контроль 2” обприскували стерильною дистильованою водою і витримували в термостаті при 29 ± 2 °С і ВВП 100 %. Шини групи “Дослід” інфікували суспензією грибів (1×10^6 кл/мл) і витримували у термостаті при 29 ± 2 °С і ВВП 100 % [4].

Визначення грибостійкості пластифікаторів проводили за аналогічних умов, при цьому їх розміщували на дні чашки Петрі (діаметр 90 мм) по 20 мл. На поверхню зразків пластифікаторів групи “Контроль 2” наносили 1,5 мл стерильної дистильованої води, тоді як поверхню зразків групи “Дослід” заражали нанесенням 1,5 мл суспензії тест-культур вказаних вище грибів [4].

Випробування з грибостійкості тривали протягом одного року, при цьому чутливість досліджених зразків до дії мікроскопічних грибів визначалася на 28-му та 365-ту добу. Всі дослідження проводили в трикратній повторності. Оцінку грибостійкості зразків здійснювали згідно з ГОСТ 9.049–91 за інтенсивністю розвитку грибів, детально оглядаючи зразки при освітленні 3000 лк та під біокулярною лупою (збільшення – $\times 60$) відповідно до 6-ти бальної шкали (0–5 балів) [6]:

- 0 – проростання конідій не спостерігали;
- 1 – реєстрували конідії, що проросли та слабозвинений міцелій;
- 2 – спостерігали розвинений міцелій, та незначне спороношення;
- 3 – міцелій та спороношення були інтенсивними;
- 4 – грибні колонії займали менше 25 % поверхні зразків;
- 5 – грибні колонії вкривали більше 25 % поверхні зразків.

Грибостійкими вважали зразки шин, що мали бал грибостійкості не вище 2 згідно з ГОСТ 20.57.406 – 81 [7].

Для проведення подальших досліджень після завершення випробування з грибостійкості поверхні зразків шин було очищено від мікроскопічних грибів.

Наявність пошкоджень зразків ГТМ після тривалого випробування з грибостійкості визначали за наявністю морфологічних ознак біопшкоджень (появи забарвлених зон, наявності виразок, ерозії, здуттів), що виявлялися за допомогою біокулярної лупи (збільшення $\times 60$).

Дослідження твердості ГТМ здійснювали за ГОСТ 263-75 “Резина. Метод определения твердости по Шору А” [8]. Такий стандарт розповсюджується на гуму та вироби з неї і встановлює метод визначення їх твердості від “0” до “100” одиниць за Шором. Суть методу полягає у вимірюванні опору гуми до індентора твердоміру, що занурюється в неї. При цьому значення “0” відповідає максимальному проникненню індентора (2,54 мм), а значення “100” – нульовому проникненню. Твердість кожного зразка вимірювали в трьох точках.

Виявлення змін у хімічній структурі у зразках досліджених шин, відібраних з поверхні та на глибині 25 мм, після тривалої дії мікроскопічних грибів, проводилося за методом інфрачервоної спектроскопії [9] із застосуванням інфрачервоного спектрометра з перетворенням Фур’є “Тензор-37”, фірми “БРУКЕР ОПТИК” (Германія). Порівнюючи спектри досліджених зразків виявляли вплив їх компонентного складу та умов випробування на зміни хімічної структури.

Згідно отриманих результатів при візуальному огляді зразків ШН, ШС, ПН та ПС, групи “Контроль 1” на 28-му добу та наприкінці терміну випробувань (365-та доба) жодних ознак ураження не було виявлено (табл. 1).

Ступінь колонізації зразків ШН та ШС у групі “Контроль 2” зростала зі збільшенням строку випробувань. Інтенсивність ураження зразків ШН зростає з 0 до 3 балів, зразків ШС – з 4 до 5 балів на 28-му та 365-ту добу, відповідно. Необхідно зазначити, що на 365-ту добу поверхня зразків ШС була повністю вкрита шаром міцелію товщиною до 3 мм (табл. 2). Ураження зразків ПС було оцінено у 2 бали та не змінювалося протягом всього терміну випробування. Слід відмітити, що зразки ПН були грибостійкими протягом 365 діб (табл. 1).

Таблиця 1

Порівняння грибостійкості суцільнолитих гумових шин та їх компонентів при застосуванні стандартних культур та виділених із гумових субстратів (28-ма доба випробування)

Тип зразків		Інфікування тест-культурами мікроміцетів згідно з ГОСТ 9.049-91			Інфікування мікроміцетами, виділеними з гумових субстратів		
		“Контроль 1”	“Контроль 2”	“Дослід”	“Контроль 1”	“Контроль 2”	“Дослід”
Шини, що містять пластифікатор	Натуральний	0	0	0	0	0	3
	Синтетичний	0	5	4	0	5	5
Пластифікатори	Натуральний	0	0	0	0	0	0
	Синтетичний	0	5	4	0	2	4

У групі “Дослід” на 28-му та 365-ту добу спостерігали зміну грибостійкості зразків ШН з 0 до 3 балів, відповідно. Ураження зразків ШС у даному випадку досягло максимального значення в 5 балів на 28-му добу, що означає ураження більше 25 % поверхні. Наприкінці випробування (365-та доба) ураження поверхні таких зразків становило 100 %; товщина шару міцелію становила 3 мм (табл. 2).

Ступінь ураження зразків ПС на 28-му добу становила 4 бали та залишалась незмінною до кінця терміну випробувань. У зразків ПН протягом 365 діб випробування ознак ураження не виявлено (табл. 2).

Зміна грибостійкості гумотехнічних матеріалів протягом тривалого випробування

Назва зразків		Оцінка грибостійкості, бал					Вимоги до матеріалу згідно з ГОСТ 20.57.406 – 81, бал	
		28-ма доба			365-та доба			
		“Контроль 1”	“Контроль 2”	“Дослід”	“Контроль 1”	“Контроль 2”		“Дослід”
Шини, що містять пластифікатор	Нагу- ральний	0	0	3	0	3	3	2
	Синте- тичний	0	4	5	0	5	5	2
Пластифікатори	Нагу- ральний	0	0	0	0	0	0	-
	Синте- тичний	0	2	4	0	2	4	-

Примітка: “-” інформація щодо допустимого балу грибостійкості матеріалу відсутня.

Таким чином, найстійкішим до ураження мікроскопічними грибами виявився ПН, що до того ж виявив фунгистатичну дію по відношенню як до внутрішньої мікобіоти зразків ШН так і до мікроскопічних грибів, якими було інфіковано такі зразки. На користь такого твердження свідчить те, що ураження зразків ШН проявилось тільки через досить великий проміжок часу з початку експерименту та мало локальний характер. При цьому колонії грибів не перевищували 10 мм.

Зразки ШН мали більшу стійкість до пошкодження мікроскопічними грибами, ніж зразки ШС, а ПН характеризувався абсолютною стійкістю до ураження на відміну від зразків ПС. Порівнюючи результати наших попередніх випробувань, в яких було застосовано стандартні тест-культури грибів з такими, в яких було використані ізоляти, виділені з гум, спостерігали загальне суттєве зниження грибостійкості всіх зразків суцільнолитих гумових шин у групі “Дослід” (табл. 2). Необхідно відмітити, що бал грибостійкості зразків ПС у групі “Контроль 2” був більшим у попередніх дослідженнях та становив 5 балів на відміну від 2 балів, отриманих у щойно проведеному випробуванні. На нашу думку, це може бути обумовлене різним ступенем контамінації зразків синтетичного пластифікатора мікроскопічними грибами.

Таким чином, ураження суцільнолитих гумових шин, спричинене дією набору культур мікроскопічних грибів, виділених з гумових субстратів, є інтенсивнішим, ніж у випадку застосування стандартних тест-культур мікроміцетів.

Важливим фактором, що впливав на зміну грибостійкості об’єктів був строк випробування. Показано, що зі збільшенням терміну випробувань грибостійкість зразків шин знижувалась. Можливо, це може бути пов’язано зі збільшенням кількості речовин, що сприяють інтенсивному розвитку мікроскопічних грибів. Утворення таких сполук може відбуватися під час хімічного перетворення деяких компонентів гуми під впливом метаболітів грибів. Дослідження таких процесів потребує ретельного вивчення, що планується в подальшій роботі.

Оцінку стану зразків після видалення мікроскопічних грибів з їх поверхні здійснювали

за наявності дефектів різних типів: зміни забарвлення, поява ділянок з чітко вираженою ерозією, здуттів та тріщин. Слід відмітити, що до початку випробувань поверхні всіх досліджених зразків мали дефекти у вигляді невеликих каверн. Очевидно, що наявність таких пошкоджень не була обумовлена дією мікроскопічних грибів, а виникла внаслідок дефектів виробництва.

На основі ретельного вивчення подібних дефектів [10] була проведена їх класифікація, згідно з якою всі види пошкоджень, викликані мікроорганізмами, можна поділити на три класи: А, В та С.

Клас А характеризується сукупністю початкових змін поверхні: обростання мікроскопічними грибами та слабка зміна забарвлення, поява ділянок з незначною ерозією;

Клас В об'єднує сильніші прояви деструкції: здуття, тріщини та глибоку ерозію поверхні;

Для класу С характерні такі види змін, як розшарування, глибокі локальні пошкодження поверхні, розклад матеріалу до окремих конгломератів.

Згідно такої класифікації зразки ШН та ШС, варіант “Контроль 1” не мали пошкоджень, зразки ШН у групах “Контроль 2” та “Дослід” мали пошкодження, що можуть бути віднесені до класу А, а пошкодження класу В спостерігали у зразків ШС у групах “Контроль 2” та “Дослід” (рис. 1, табл. 3).

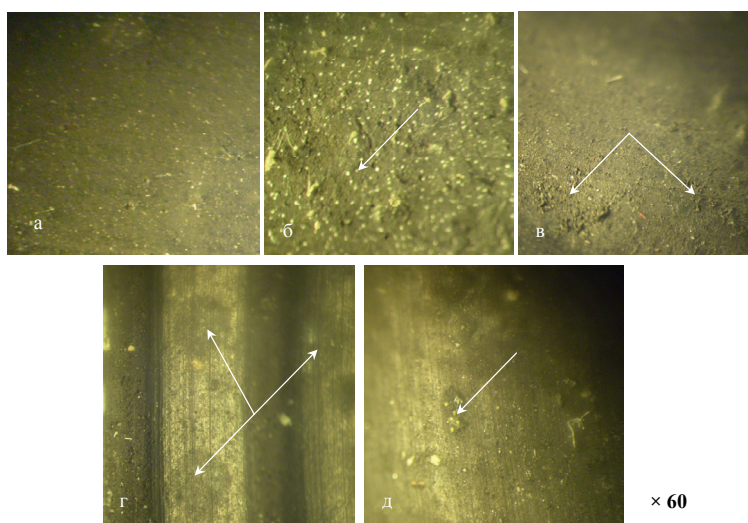


Рис. 1. Зміна структури поверхні зразків ШС після довготривалого випробування з грибостійкості: а – “Контроль 1”, б, в – “Контроль 2”, г, д – “Дослід”. Примітка: стрілками показано дефекти поверхні.

Таблиця 3

Оцінка структури поверхні шин після довготривалого випробування з грибостійкості

Зразки	Шини, що містять пластифікатор					
	Натуральний			Синтетичний		
	Варіанти випробування					
	“Контроль 1”	“Контроль 2”	“Дослід”	“Контроль 1”	“Контроль 2”	“Дослід”
Зміна забарвлення	–	–	–	–	+	+
Ерозія	–	–	+	–	+	–
Здуття	–	+	+	–	–	+
Тріщини	–	–	–	–	+	+

Примітка: “+/-” - пошкодження даного типу відмічалось / не відмічалось.

За результатами дослідження шин відповідно до методу Шора показано, що твердість зразків ШН збільшилася на 3 та 4 одиниці у групах “Контроль 2” та “Дослід”, відносно групи “Контроль 1”. Значення твердості у зразків ШС зросло на 1 та 2 одиниці в групах “Контроль 2” та “Дослід” відносно групи “Контроль 1”(табл. 4). Отримані дані свідчать про зниження пластичності досліджуваних зразків після довготривалого випробування з грибостійкості, що може бути пояснене зменшенням частки пластифікаторів під дією мікроскопічних грибів.

Таблиця 4

Результати випробувань твердості суцільнолитих гумових шин за методом Шора після тривалого випробування з грибостійкості

Шини, що містять пластифікатори					
Натуральний			Синтетичний		
“Контроль1”	“Контроль2”	“Дослід”	“Контроль1”	“Контроль2”	“Дослід”
61	64	65	72	73	74

Крім цього, процес пошкодження шин мікроскопічними грибами супроводжувався появою різкого неприємного запаху, що, на думку авторів, може бути пов’язано з виділенням легких метаболітів грибів, або продуктів розкладу гуми.

Також, наприкінці експерименту (365-та доба) були виявлені зміни у хімічній структурі зразків обох типів, відібраних з поверхні шин (рис. 2, 3, табл. 5).

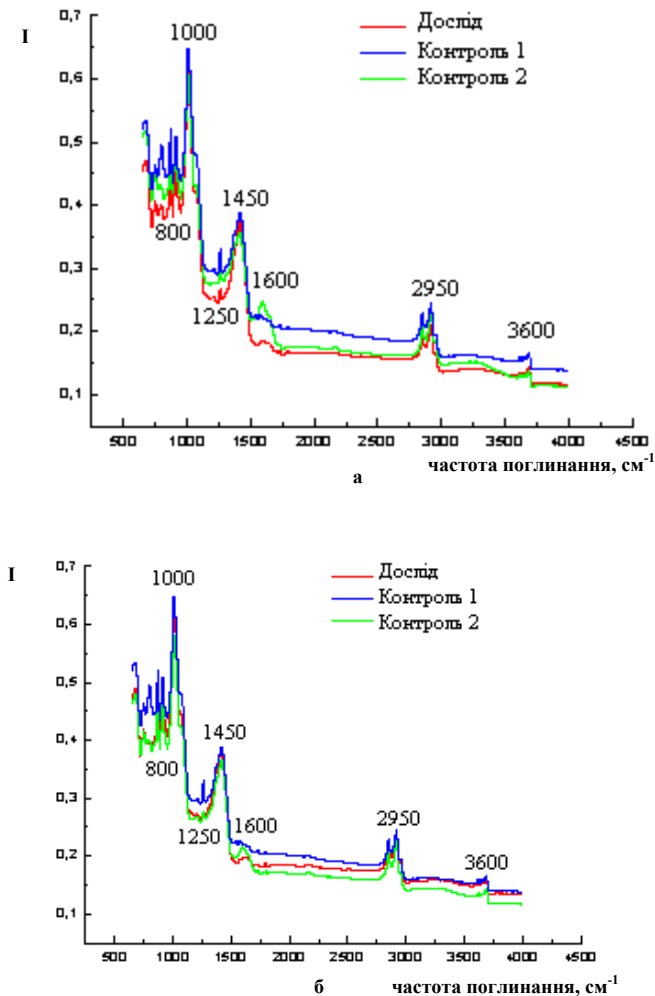
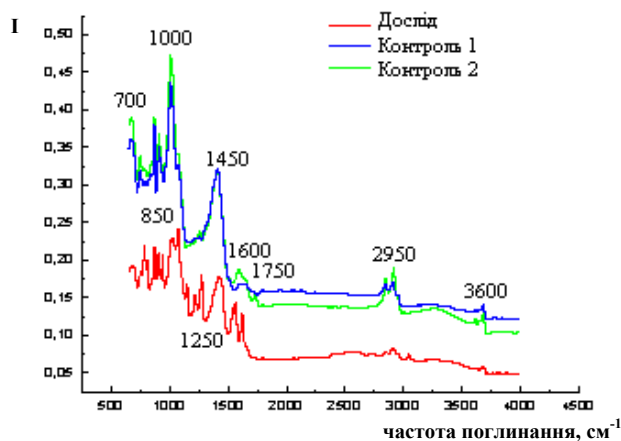
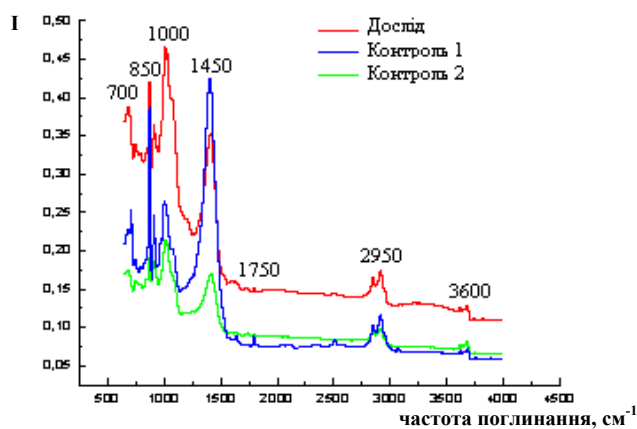


Рис. 2. Зміни у хімічній структурі шин, що містять натуральний пластифікатор: а - поверхня, б - внутрішні шари.



а



б

Рис. 3. Зміни у хімічній структурі шин, що містять синтетичний пластифікатор:

а - поверхня, б - внутрішні шари.

У зразках, відібраних з поверхні ШН спостерігали зниження інтенсивності коливань гідроксильної (-ОН) та альдегідної (-СН=О) групи у групах “Контроль 2” та “Дослід”, порівняно з групою “Контроль 1”. Інтенсивність подвійних зв’язків (-С=С-) у зразків ШН “Контроль 2” є високою, на відміну від такої у “Контроль 1”, та повній відсутності у групі “Дослід”. Спостерігається зниження піку частоти нітрильної групи (-С≡N) у групі “Дослід” порівняно з групами “Контроль 1” та “Контроль 2”, у яких інтенсивність коливань частоти такої групи є майже однаковою. Інтенсивність коливань частоти поглинання ароматичних (⊙), складноєфірних (O=C-O-), спиртових (R-O-H) груп, а також коливань, що відповідають за вміст неорганічних сполук (крейди, каоліну та цеоліту) була однаковою у всіх варіантах випробування (рис 2 а).

У зразках ШН, які були відібрані на глибині 25 мм від поверхні, спостерігали високу інтенсивність гідроксильної групи у групах “Контроль 1” та “Дослід” порівняно з “Контролем 2” та зниження інтенсивності коливання частоти поглинання подвійних зв’язків у варіанті “Дослід” порівняно з варіантами “Контроль 1” та “Контроль 2”. Інтенсивність коливань альдегідної, ароматичної та складноєфірної групи була незмінною у всіх групах. Коливання частоти поглинання нітрильної групи у групах “Дослід” та “Контроль 2” відсутні на відміну від “Контролю 1”. Коливання частот поглинання, що відповідають за вміст неорганічних домішок, майже відсутні у групі “Дослід”, на відміну від “Контролю 1”, де їх інтенсивність є досить високою. У групі “Контроль 2” було відмічено зниження інтенсивність таких коливань (рис. 2 б).

Зміна у хімічному складі зразків шин після тривалого випробування з грибостійкості

Назва зразків	Хімічна група, см ⁻¹	Поверхня			Середина (25 мм від поверхні)			
		“Контроль 1”	“Контроль 2”	“Дослід”	“Контроль 1”	“Контроль 2”	“Дослід”	
Шини, що містять пластифікатор	Натуральний	Альдегідна (2950)	+	+	+	+	+	+
		Ароматична, (1600)	+	++	-	+	+	+
		Гідроксильна, (3600)	++	+	+	++	+	++
		Спиртова, (1000)	+	+	+	-	-	-
		Складноефірна, (1750)	+	+	+	-	-	-
		Нітрильна, (1250)	++	++	+	+	-	-
		Неорганічна, (700 - 850)	+	+	+	-	-	-
	Синтетичний	Альдегідна, (2950)	+	+	-	+	+	++
		Ароматична, (1600)	+	+	+	+	+	++
		Гідроксильна, (3600)	+	+	+	+	+	++
		Спиртова, (1000)	+	-	-	+	+	+
		Складноефірна, (1750)	+	+	-	+	-	+
		Нітрильна, (1250)	-	-	-	-	-	-
		Неорганічна, (700-850)	+	+	-	+	+	++

Примітка: “++”- висока інтенсивність частоти поглинання хімічної групи, “+” – середня, або низька інтенсивність частоти поглинання хімічної групи, “-” – хімічна група відсутня.

У групі “Дослід” на поверхні зразків ШС спостерігали повну відсутність коливань частоти поглинання альдегідної та складноефірної груп, а також відмічали зниження інтенсивності частот поглинання груп, що відповідають за вміст неорганічних компонентів, порівняно з групами “Контроль 1” та “Контроль 2”. Однак, у зразках групи “Дослід” було зафіксовано наявність коливань частоти поглинання нітрильної групи, відсутньої у групах “Контроль 1”, та “Контроль 2” (рис. 3 а).

У зразках ШС, відібраних на глибині 25 мм, у варіанті “Дослід” спостерігали збільшення інтенсивності коливань частот поглинання гідроксильної, альдегідної, ароматичної групи та неорганічних компонентів порівняно з такими у групі “Контроль 1” та “Контроль 2”. У зразках ШС груп “Дослід” та “Контроль 1” на відміну від “Контролю 2” було відмічено наявність складноефірної групи (рис. 3 б).

Варто зазначити наявність гідроксильної, альдегідної та спиртової груп у всіх досліджених зразків, крім зразків ШС групи “Дослід”, що мала найбільше спорове навантаження.

Згідно з літературними даними [11, 12], органічні кислоти, альдегіди та спирти є продуктами окиснення високомолекулярних дієнів – сполук до яких відноситься 1,4-полі-цис-ізопрен, або каучук – основний компонент суцільнолитих гумових шин. Тому припускається, що відсутність коливань, що відповідають сполукам, зазначеним вище, на ІЧ – спектрограмі таких зразків може означати засвоєння таких речовин мікроскопічними грибами. Поряд із цим необхідно відмітити, що такі речовини також можуть утворюватися при деструкції інших компонентів матеріалу, зокрема пластифікаторів. На користь останнього твердження може свідчити той факт, що зразки шин обох типів у групах “Контроль 2” та “Дослід” мали підвищене значення твердості порівняно з “Контролем 1”, тобто певною мірою втрачали свою пластичність, отже вміст пластифікатора в таких зразках міг знижуватися за рахунок його засвоєння мікроскопічними грибами. Відомо [13], що за наявності у субстраті декількох речовин, що можуть бути засвоєні певним мікроорганізмом, в першу чергу буде використано такий, що забезпечує максимальний розвиток культури, що також узгоджується з результатами ІЧ-спектрометрії.

Як було показано у наших попередніх дослідженнях, синтетичний пластифікатор є речовиною, що містить у своєму складі низькомолекулярні сполуки [14], легкодоступні до засвоєння мікроміцетами. Натуральний пластифікатор, на відміну від синтетичного, не придатний до ураження мікроскопічними грибами. Ми висловлюємо припущення, що в процесі довготривалої дії грибних метаболітів, або сполук, що утворилися в результаті розкладу інших компонентів шини, може відбуватися хімічна трансформація такого пластифікатора, що супроводжується перетворенням його у форму, доступну для утилізації мікроскопічними грибами. Про це може свідчити зникнення зв'язків C-N, характерних для ароматичних гетероциклічних сполук у зразках ШН, групи “Дослід” та “Контроль 2”, на відміну від таких у групі “Контроль 1”, в яких цей зв'язок присутній (табл. 5). За даними літератури присутність ароматичних гетероциклів характерна для натурального пластифікатора [15].

Крім цього, очевидним є вплив мікроскопічних грибів і на неорганічні компоненти шин обох типів – крейду, каолін та цеоліт, що цілком можливо переходять у розчинні форми та вилужуються з матеріалу.

Підсумовуючи дані, наведені вище, ми дійшли наступних висновків:

використання мікроскопічних грибів, виділених з гумових субстратів, для оцінки їх грибостійкості є ефективнішим, ніж використання мікроміцетів, запропонованих відповідним стандартом;

застосування методів вимірювання твердості шин та ІЧ-спектрометрії дозволило виявити зміни їх фізико-хімічних властивостей, в результаті довготривалої дії мікроскопічних грибів.

Для остаточної відповіді про те, як саме може відбуватися засвоєння грибами того чи іншого компонента гуми, необхідно ретельно дослідити спектр метаболітів, що продукуються мікроміцетами під час культивування на середовищі, що містять гуму в якості єдиного джерела вуглецю.

Автори висловлюють щире подяку співробітникам Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України – к.х.н В.К. Гриценку, та С.В. Остапюк за допомогу у використанні методів ІЧ-спектроскопії, а також к.б.н. С.В. Олішевській (ІМВ НАН України) – в обговоренні результатів.

А.И. Чуенко, А.Г. Суббота, Н.Н. Жданова

Институт микробиологии и вирусологии им. Д.К. Заболотного НАН Украины, Киев

ДЕСТРУКЦИЯ ЦЕЛЬНОЛИТЫХ РЕЗИНОВЫХ ШИН МИКРОСКОПИЧЕСКИМИ ГРИБАМИ

Резюме

Исследована грибостойкость двух типов цельнолитых резиновых шин, содержащих натуральный и синтетический пластификаторы, с использованием стандартных тест-культур микроскопических грибов и изолятов, выделенных из резиновых субстратов. Установлено, что такие изоляты способны вызывать повреждения шин обоих типов, в отличие от стандартных видов, вызывающих поражение лишь тех шин, которые содержали синтетический пластификатор. Стойкость к поражению микроскопическими грибами шин обоих типов под воздействием грибов, выделенных из резиновых материалов, существенно уменьшается со временем (на 28-ые и 365-ые сутки, соответственно), что проявляется в виде полного обрастания образцов, деструкцией их поверхности и изменением твердости. Такие изменения сопровождаются протеканием процессов окисления каучука, разрушении пластификаторов и выщелачивании неорганических наполнителей резины (мела, каолина и цеолита), что отображается на ИК-спектрограммах исследованных образцов в виде отсутствия или наличия частот колебаний разной интенсивности, отвечающих ароматическим, гидроксильным, сложноэфирным, спиртовым, нитрильным и неорганическим группам.

Ключевые слова: грибостойкость, цельнолитые резиновые шины, микроскопические грибы, деструкция, дефекты поверхности, твердость, ИК-спектрометрия.

DESTRUCTION OF THE POURED RUBBER TYRES BY MICROSCOPIC FUNGI

S u m m a r y

Resistance to the action of standard test-cultures of fungi (in accordance with GOST 9.049–91 of the former USSR) and species, isolated from rubber substrates of two types of the poured rubber tyres, which contained natural and synthetic plasticizer, have been investigated. It has been shown that the strains, isolated from rubber materials have an ability to deteriorate rubber tyres of two types, in contrast to standard species, which caused deterioration only to the tyres, containing the synthetic plasticizer. It has been described in our investigations that fungal resistance of studied tyres decrease with time (on the 28th and 365th day, accordingly), that is shown in full overgrowing of tyre samples, in destruction of their surfaces and in changing of their hardness. Such changes are accompanied by processes of oxidation of rubber, degradation of plasticizer, and by de-leaching of such inorganic components of rubber as calcium carbonate, kaolin and zeolite. This information is presented on IR-spectrograms of investigated samples as the absence or presence of absorption frequencies of different intensity that corresponded to aromatic, hydroxyl, ester, alcohol, nitrile and inorganic groups.

The paper is presented in Ukrainian.

Key words: fungal resistance, poured rubber tyres, microscopic fungi, destruction, defects of surface, hardness, IR - spectrometry

The authors address: *Chuenko A.I.* Zabolotny Institute of Microbiology and Virology, National Academy of Sciences of Ukraine; 154 Acad. Zabolotny St., Kyiv, MSP, D03680, Ukraine.

1. Трофимова Г.М., Новиков Д.Д., Компаниец Л.В., Шаикова В.Т., Мединцева Т.И., Чайкун А.М., Прут Э.В. Модификация резиновой крошки // Высокомолекулярные соединения. – 2003. – **45**, № 6. – С. 912–920.
2. Кузнецова О.П., Жорина Л.А., Прут Э.В. Смесеые композиции на основе резиновой крошки // Высокомолекулярные соединения. – 2004. – **46**, № 2. – С. 275–284.
3. Ушварин Н.Ф., Васильева Н.И., Кольцов Н.И. Использование отходов каучуков в производстве вспомогательных формовых РТИ // Каучук и резина. – 2008, № 4. – С. 40–41.
4. ГОСТ 9.049 – 91. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. – Введ. 28. 12. 91.
5. Суббота А.Г., Чуенко А.И., Наконечная Л.Т. Грибное поражение резинотехнических изделий // IV Міжнародна науково-практична конференція (Алушта, 8 – 12 вересня 2008 р.): Зб. статей. – Харків: Райдер, 2008. – **1**. – С. 114–119.
6. ГОСТ 9.048 – 89. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. – Введ. 26. 06. 89.
7. ГОСТ 20.57.406 – 81. Изделия электронной техники, квантовой электроники и электротехнические. Методы испытаний. – Введ. 01.01.82.
8. ГОСТ 263-75 Резина. Метод определения твердости по Шору А. – Введ. 01. 01. 77.
9. Бабушкин А.А. Методы спектрального анализа. – М.: Наука, 1962. – 400 с.
10. Ермилова И.А. Теоретические и практические основы микробиологической деструкции химических волокон. – М.: Наука, 1991. – 248 с.
11. Braaz R., Fischer P., Jendrossek D. Novel type of heme-dependent oxygenase catalyzes oxidative cleavage of rubber (poly-cis-1,4-isoprene) // Appl. Environ. Microbiol. – 2004. – **70**, N 12. – P. 7388 – 7395.
12. Rose K., Steinbüchel. A. Biodegradation of natural rubber and related compounds: Recent insights into a hardly understood catabolic capability of microorganisms // Appl. Environmen. Microbiol. – 2005. – **71**, N 6. – P. 2803 – 2812.
13. Ramkrishna D., Kompala D.S., Tsao G.I. Are microbes optimal strategists? // Biotechnol. progr. – 1987. – **3**, N 3. – P. 121 – 126
14. Гончарова Ю.Э., Потанова Е.Э., Сахарова Е.В. О влиянии биологически активных соединений на кинетику серной вулканизации смесей на основе синтетического полиизопрена // I Украинская научно-техническая конференция “Пути повышения работоспособности и эффективности шин и резиновых изделий” (Днепропетровск, февр. 1995 г.): Тез. докл. – Киев: Наук. думка, 1995. – С. 12.
15. Потанов В.М., Татаринчик С.Н. Органическая химия. – М.: Химия, 1972. – 472 с.

Отримано 15.06.2009