

А.І. Чуєнко¹, А.Г. Суббота¹, С.М. Остапюк²¹ Інститут мікробіології і вірусології ім. Д.К.Заболотного НАН України, Київ² Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

ВПЛИВ МІКРОСКОПІЧНИХ ГРИБІВ НА КОМПОНЕНТНИЙ СКЛАД КАУЧУКУ СКН-18

Визначено грибостійкість каучуку СКН-18, що характеризується підвищеною стійкістю до впливу мікроскопічних грибів. Відмічено, що у разі використання тест-культур грибів, виділених з ґрумових субстратів, інтенсивність пошкодження СКН-18 була вищою, ніж при застосуванні видів, запропонованих стандартом ГОСТ 9.049-91. Протягом одного року випробувань з грибостійкості СКН-18 за допомогою методу ІЧ спектроскопії було встановлено зменшення кількості складноєфірних груп в складі дослідженого матеріалу, що свідчило про поступову деструкцію пластифікатора дибутилфталату, який входив до складу каучуку СКН-18.

Ключові слова: грибостійкість, каучук СКН-18, ІЧ спектроскопія, дибутилфталат.

Пошкодження мікроскопічними грибами будь-яких виробів, в тому числі гумотехнічних матеріалів (ГТМ), призводить до втрати товарного вигляду, зміни хімічного складу, що робить неможливим їх подальшу експлуатацію [10]. Крім того, матеріал з ознаками грибного пошкодження становить потенційну небезпеку для людини та довкілля за рахунок здатності мікроміцетів-деструкторів викликати грибкові інфекції, швидко розповсюджуватися і продукувати мікотоксини [5, 9]. Попередження виробництва нестійких до впливу мікроскопічних грибів ГТМ є дуже важливим. Раніше в наших дослідженнях було виявлено низьку грибостійкість суцільнолитих гумових шин і встановлено пряму залежність стійкості гуми від її складових – вторинної сировини (гумової крихти різного походження) в комплексі з пластифікатором на основі відходів переробки олії льону [11, 12]. Відомо, що натуральний каучук та виготовлені на його основі гуми є менш грибостійкими ніж синтетичні каучуки та вироби з них, до яких відноситься бутадієн-акрилонітрильний каучук марки СКН-18. За даними літератури його мікологічне пошкодження трапляється значно пізніше, ніж у всіх каучуків, наведених вище [8]. Лише випробування з грибостійкості може визначити якість отриманої продукції. Тим більш коректним воно може бути при використанні у якості тест-культур, мікроскопічних грибів, що безпосередньо виділені з відповідного матеріалу.

Метою нашого дослідження було вивчення тривалого впливу на компонентний склад каучуку СКН-18 двох груп мікроскопічних грибів, що є необхідним для коректного тестування з грибостійкості гуми.

Матеріали і методи. Об'єктами дослідження були зразки бутадієннітрильного каучуку СКН-18, що спеціально виготовлялися випробувальною лабораторією Державного науково-дослідного інституту «Еластик» (м. Київ) та мали вигляд лопаток розміром (110 × 25 × 5) мм, товщиною 2 мм, відповідно до стандарту ГОСТ 270-75 [2]. Компонентний склад зразків СКН-18 наведено в табл.

Визначення грибостійкості каучуку СКН-18 здійснювали відповідно до ГОСТ 9.049-91 (метод 1) з паралельним використанням як стандартних тест-культур *Aspergillus niger* Tiegh., *Aspergillus terreus* Thom, *Aspergillus flavus* var. *oryzae* (Ahlb.) Cohn, *Chaetomium globosum* Kunze, *Paecilomyces variotii* Bainier, *Penicillium aurantiogriseum* Dierckx, *Penicillium chrysogenum* Thom, *Penicillium funiculosum* Thom, *Trichoderma viride* Pers.: Fr. [3], так і культур, виділених нами раніше з уражених гумових субстратів: *Alternaria alternata* (Fr.: Fr.) von Keissl., *Aspergillus flavus* Link, *Aspergillus sydowii* (Bainier et Satory) Thom et al., *Aspergillus ustus* (Bainier) Thom et Church, *Cladosporium*

Компонентний склад досліджених зразків СКН-18

№	Компоненти	Призначення	Вміст, %
1	Каучук СКН-18	Основний компонент	90,73
2	Дибутилфталат (ДБФ)	Пластифікатор	4,35
3	Нафтам 2	Антиоксидант	0,28
4	Дифенілгуанідін	Прискорювач вулканізації	0,10
5	Білила цинкові	Ініціатор вулканізації	0,92
6	Сірка	Вулканізуючий агент	0,58
7	Стеарин	Активатор вулканізації	1,32
8	Технічний вуглець П-803	Наповнювач	1,37
9	Альтакс	Прискорювач вулканізації	0,35

cladosporioides (Fresen.) de Vries, *Cladosporium sphaerospermum* Penz., *Fusarium poae* (Peck) Wollenw., *P. chrysogenum*, *P. expansum* Link, *T. viride* [12].

Стандартизована методика (метод 1 ГОСТ 9.049 -91) дає змогу дослідити грибостійкість матеріалів за відсутності мінеральних та органічних забруднень, при цьому зразки уражуються приготовленою в дистильованій воді суспензією спор мікроскопічних грибів; в такому випадку гриби можуть рости тільки за наявності лише тих поживних речовин, які містяться в досліджуваному матеріалі. З цією метою всі зразки попередньо очищали від зовнішнього забруднення стерильною дистильованою водою при температурі $(50 \pm 10)^\circ\text{C}$, і, залежно від умов проведення експерименту, розподіляли на чотири групи: дві контрольні «Контроль 1» і «Контроль 2», і дві дослідні «Дослід 1» та «Дослід 2». Зразки групи «Контроль 1» розміщали в приміщенні лабораторії при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ і відносній вологості повітря (ВВП) $(60 \pm 5)\%$. Зразки групи «Контроль 2» обприскували стерильною дистильованою водою і витримували в термостаті при $(29 \pm 2)^\circ\text{C}$ і ВВП вище 90 % для визначення їх контамінації мікроскопічними грибами. Зразки групи «Дослід 1» інфікували суспензією конідій грибів $(1 \cdot 10^6)$ кл/см³, запропонованих ГОСТ 9.049-91, групи «Дослід 2» – суспензією з тим же вмістом конідій, але грибів, виділених нами з гумових субстратів. Зразки дослідних груп розташовували в ексікатори та витримували в тих же умовах, що і зразки групи «Контроль 1». Грибостійкість досліджених зразків визначали через 28, 84, 182 та 365 діб експерименту. Всі експерименти проводили в 3-х кратній повторності. Оцінку грибостійкості зразків здійснювали згідно з ГОСТ 9.049 – 91 за інтенсивністю розвитку грибів, відповідно до 6-бальної шкали (0–5 балів) [3]. Зразки вважали грибостійкими при інтенсивності росту грибів на їх поверхні не більше 2-х балів. Після завершення випробування, з метою вивчення впливу мікроскопічних грибів на компонентний склад каучуку СКН – 18, поверхні зразків було очищено від мікроскопічних грибів ватними тампонами, змоченими 70% водним розчином етилового спирту.

Для проведення досліджень ІЧ спектроскопії зразків СКН-18 за допомогою мікротому готували зрізи з їх поверхні. Спектри реєстрували методом порушеного повного внутрішнього відбиття (ППВВ) на приставці АTR з використанням кристалу селеніду цинку ZnSe (глибина проникнення 2-4 мкм) [7] на спектрометрі «TENSOR – 37» фірми «Bruker Optik» (Німеччина) на базі Центру загального користування приладами в Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України.

Результати та їх обговорення. Оцінка стійкості каучуку СКН-18 до впливу мікроскопічних грибів упродовж 365 діб, що була проведена нами в лабораторних умовах, показала, що вони різною мірою уражувались мікроскопічними грибами, використаними в наших дослідженнях. При огляді зразків бутадієнітрильного каучуку СКН-18 у групі «Дослід 1», ступінь грибостійкості становив 1 бал на 28-му добу експерименту та 2 бали, починаючи з 84-ої доби і зберігався на такому рівні до кінця дослідження. При огляді зразків під мікроскопом (збільшення 56 разів) спостерігали слабкий розвиток міцелію та ледве помітне спороношення (рис. 1 а).

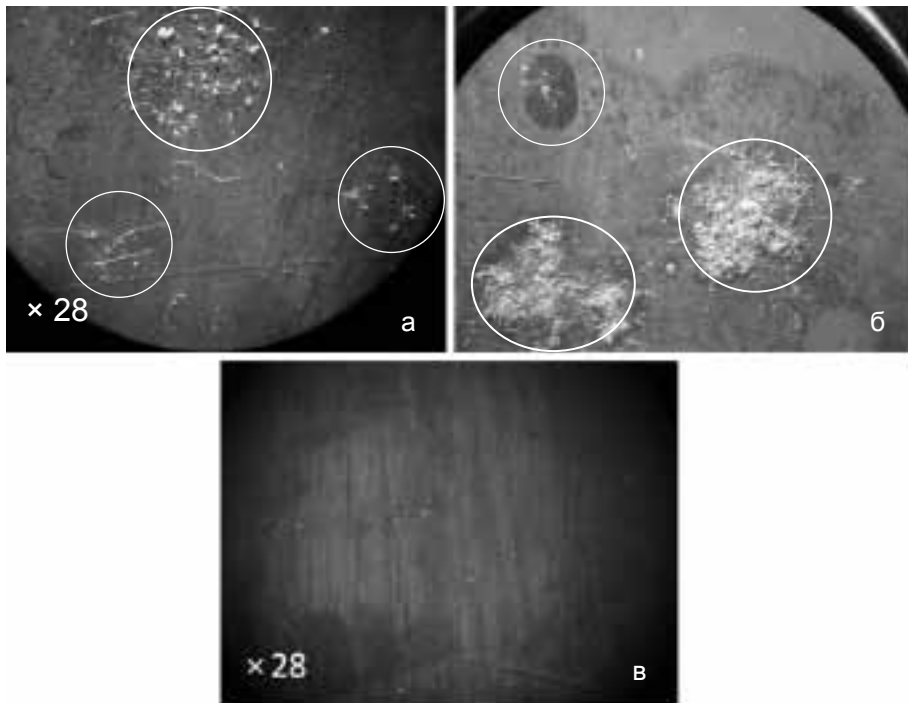


Рис. 1. Розвиток мікроміцетів на поверхні зразків СКН-18 через 365 діб після випробування з грибостійкості з використанням тест-культур грибів: а – згідно з ГОСТом 9.049-91; б – виділених нами раніше з гумових субстратів; в – «Контроль 1».

Даний показник для групи зразків «Дослід 2», становив 2 бали на 28-му добу та 3 бали, починаючи з 84-ої доби, і зберігався до кінця експерименту. При збільшенні у 28 разів під мікроскопом було чітко видно локальні колонії грибів з розвиненим міцелієм та спороносними структурами (рис.1 б). У групі зразків «Контроль 1» та «Контроль 2» ознаки ураження виявлені не були (рис.1 в).

Слід зазначити, що за результатами випробувань з грибостійкості застосуванням тест-культур грибів, виділених саме з гумових субстратів, зразок СКН-18 виявився негрибостійким (3 бали), на відміну від результатів аналогічних випробувань з використанням стандартних тест-культур, що свідчили про стійкість зразку до грибного ураження (2 бали). Отримані дані свідчать про підвищену адаптацію до гумових субстратів мікроміцетів, виділених з ГТМ, а отже їх об'єктивність для застосування культур, виділених з гумових субстратів у дослідженнях грибостійкості гум.

Гумова суміш на основі каучуку СКН-18 містить 9 компонентів, 3 з яких, а саме пластифікатор – дибутилфталат, прискорювач вулканізації – дифенілгуанідин та активатор вулканізації – стеарин, за даними літератури [1, 4, 6] характеризуються високою чутливістю до впливу мікроскопічних грибів. Натуральні та синтетичні ізопренові каучуки також характеризуються низькою грибостійкістю на відміну від бутадієнітрильних каучуків, що є відносно стійкими до грибного ураження. Такі компоненти, як сірка, тіурам, сульфенамід, каолін та цеоліт, за даним літератури, мікроскопічними грибами не уражуються [1, 8].

Зважаючи на сказане вище, під час інтерпретації даних, отриманих у процесі ІЧ спектроскопії зразків каучуку СКН-18, основну увагу приділяли зміні інтенсивності коливань функціональних груп каучуків та пластифікаторів. Зміни хімічної структури зразків каучуку СКН-18 реєстрували в динаміці через 28, 84, 182 та 365 діб експерименту (рис. 2, 3).

Під впливом стандартних тест-культур на зразок СКН-18, інтенсивність коливань групи 950 см^{-1} , що відповідає за бензольне кільце молекули дифенілгуанідину, протягом

1 року експерименту знизилася в 1,7 раз, а інтенсивність коливань групи 1015 см^{-1} , що відповідає за вміст складноєфірних сполук (дибутилфталату та стеарину) – в 1,6 разів, що свідчить про процеси їхнього розкладу (рис. 2). Зміни в хімічній структурі СКН-18 під впливом грибів, виділених з гумових субстратів, відбувалися у тих самих хімічних групах, що й під впливом стандартних тест-культур, але з дещо більшою інтенсивністю. Так, для групи 950 см^{-1} зниження інтенсивності сягало 1,8 разів, а групи 1015 см^{-1} – 2 разів (рис. 3).

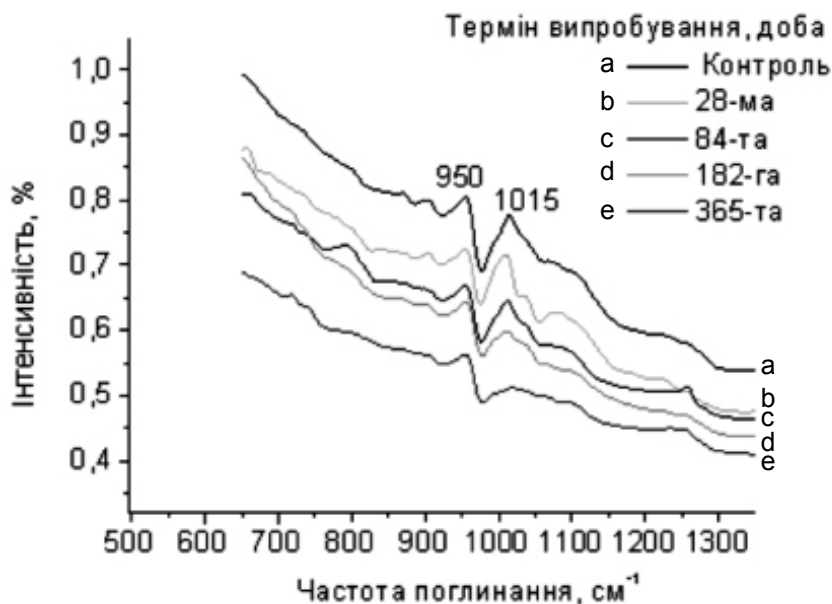


Рис. 2. Зміни компонентного складу каучуку СКН-18 під впливом мікроскопічних грибів за ГОСТ 9.049-91.

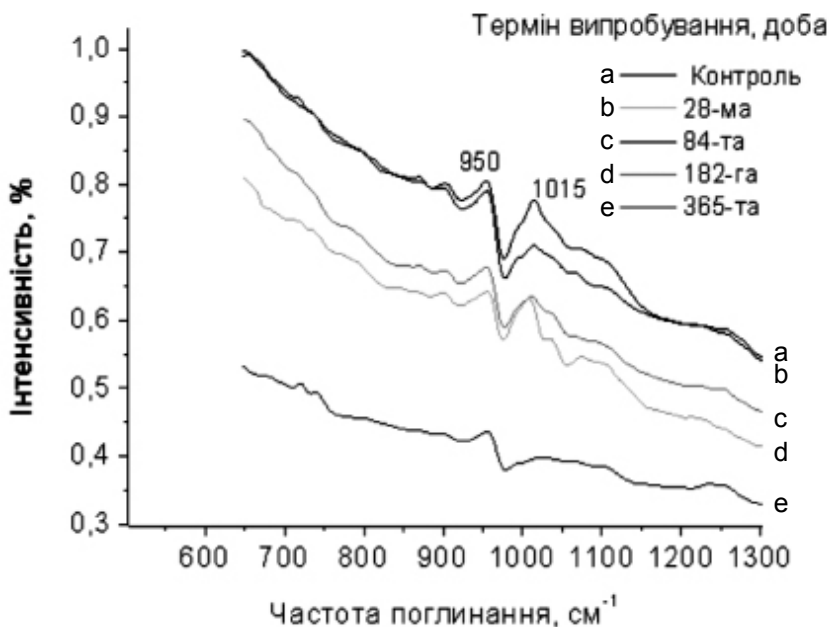


Рис. 3. Зміни компонентного складу каучуку СКН-18 під впливом мікроскопічних грибів, виділених нами з гумових субстратів.

Отже, нами встановлено, що ураження зразків СКН-18 мікроскопічними грибами, виділеними з гумових субстратів, було інтенсивнішим, порівняно з таким, що виникало під впливом мікроміцетів, запропонованих стандартом ГОСТ 9.049-91.

Виявлено, що процеси мікологічного пошкодження ГТМ супроводжуються не тільки утворенням колоній грибів на їх поверхні, але й деструкцією низькомолекулярних компонентів (пластифікатору та прискорювача вулканізації).

Зважаючи на підвищену деструктивну здатність мікроміцетів, виділених нами з гуми, рекомендуємо для випробувань з грибостійкості ГТМ використовувати більш ефективну групу грибів: *A. alternata*, *A. flavus*, *A. sydowii*, *A. ustus*, *C. cladosporioides*, *C. sphaerospermum*, *F. poae*, *P. chrysogenum*, *P. expansum* та *T. viride*.

Чуенко А.И.¹, Суббота А.Г.¹, Остапюк С.М.²

¹ Інститут мікробіології та вірусології ім. Д.К.Заболотного НАН України, Київ

² Інститут хімії високомолекулярних сполучень НАН України, Київ

ВЛИЯНИЕ МИКРОСКОПИЧЕСКИХ ГРИБОВ НА КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ КАУЧУКА СКН-18

Р е з ю м е

Определена грибостойкость материала СКН-18, который характеризуется повышенной устойчивостью к воздействию микроскопических грибов. Отмечено, что в случае применения тест-культур грибов, выделенных из резиновых субстратов, интенсивность повреждения СКН-18 была более высокой, чем при использовании видов, предложенных стандартом ГОСТ 9.049-91. В течение одного года испытаний грибостойкости СКН-18 с помощью метода ИК спектроскопии было установлено уменьшение количества сложноэфирных групп в составе исследованного материала, что свидетельствовало о постепенной деструкции пластификатора дибутилфталата, входящего в состав каучука СКН-18.

К л ю ч е в ы е с л о в а: грибостойкость, каучук СКН-18, ИК спектроскопия, дибутилфталат.

Chuienko A.I.¹, Subbota A.G.¹, Ostapuk S.M.²

¹ Zabolotny Institute of Microbiology and Virology, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv

² Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv

EFFECT OF MICROSCOPIC FUNGI ON COMPONENT COMPOSITION OF RUBBER SCN-18

S u m m a r y

Resistance to the action of microscopic fungi of the material SCN-18, which had been characterized by high resistance to microscopic fungi was identified. It has been noted that in the case of using of test cultures of fungi isolated from the rubber substrates, the intensity of damage of the SCN-18 was higher than in the case of using of species proposed by GOST 9.049-91.

During 1-year trial of resistance to the action of microscopic fungi of SCN-18 it had been set decreasing of the amount of ester groups in the studied material, which indicated about gradual degradation of the plasticizer dibutylphthalate, which was included to the component composition of SCN-18.

The paper is presented in Ukrainian.

К e y w o r d s: resistance to the action of microscopic fungi, rubber SCN-18, IR spectroscopy, dibutylphthalate.

1. *Борисова Н.Н., Ребизова В.Г., Косенкова А.С.* Устойчивость резин на основе различных каучуков к биологическим воздействиям // *Микроорганизмы и низшие растения – разрушители материалов и изделий.* – Киев: Наук. думка, 1979. – С. 96–104.
2. *ГОСТ 270 – 75* Резина. Метод определения упругопрочностных характеристик. Действующий от 1978 – 01 – 01. М.: ИПК Из-во стандартов, 2003. – 10 с.
3. *ГОСТ 9.049 – 91.* Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. Действующий от 1991 – 12 – 28. М.: ИПК Изд-во стандартов, 1992. – 14 с.
4. *Дубок Н. Н., Ангерт Л. Г., Рубан Г. И.* Исследование грибостойкости каучуков, ингредиентов и резин // *Каучук и резина*, 1971. – №3. – С. 19–22.
5. *Зайченко А. М., Андриенко Е. В., Цыганенко Е. С.* Макроциклические трихотеценовые микотоксины. – Киев: Наук. думка, 2008. – 248с.
6. *Ильичев В. Д., Бочаров Б. В., Горленко М. В.* Экологические основы защиты от биоповреждений – Москва: Наука, 1985. – 172 с.
7. *Тарасевич Б.Н.* Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК спектроскопии. – Москва: МГУ, 2012. – 22 с.
8. *Семичева А. С., Тарасова Н. А., Бережная Е. В.* Исследование устойчивости резин и их компонентов к биоповреждающему действию плесневых грибов // *Биохимические основы защиты промышленных материалов от биоповреждений.* – Горький, 1987. – С. 18–20.
9. *Сергеев А. Ю., Сергеев Ю. В.* Грибковые инфекции – Москва: Из-во БИНОМ, 2008. – 480 с.
10. *Соломатов В. И., Ерофеев В. Т., Смирнов В. Ф., Семичева А.С.* Биологическое сопротивление материалов. – Саранск: Мордовский ун-т, 2001. – 193 с.
11. *Чуєнко А. І., Суббота А. Г., Олішевська С.В., Заславський В.А., Жданова Н. М.* Ураження суцільнолітих гумових шин мікроскопічними грибами // *Мікробіол. журн.* – 2010. – **72.** – №3. – С. 36–42.
12. *Чуєнко А. І., Суббота А. Г., Жданова Н. М.* Деструкція суцільнолітих гумових шин мікроскопічними грибами // Там само. – 2010. – **72.** – №5. – С. 32–41.

Отримано 26.09.2014