

УДК 620.1:678.7

Е.А. Хорова¹, Н.А. Третьякова¹, Н.В. Вакулов¹

ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ РЕЗИН К ВОЗДЕЙСТВИЮ ПЛЕСНЕВЫХ ГРИБОВ

DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-128-132

Представлены результаты испытаний резин трех шифров по стойкости к плесневым грибам в естественных атмосферных условиях и в лабораторных условиях при искусственном инфицировании спорами грибов. Показано, что интенсивность развития грибов на поверхности резин – от 0 до 2 баллов при норме не более 3 баллов. Установлено, что физико-механические свойства резин после воздействия плесневых грибов в лабораторных и естественных условиях находятся на уровне исходных. Сделан вывод о бактерицидных свойствах резин по отношению к плесневым грибам.

Ключевые слова: резина, резинокордная оболочка, герметизирующая камера, плесневые грибы, микробиологическая стойкость, грибостойкость, методы испытаний, свойства.

Е.А. Khorova¹, N.A. Tretyakova¹, N.V. Vakulov¹

RESEARCH OF RESISTANCE OF RUBBERS TO THE EXPOSURE OF MOLD FUNGI

The article presents the tests results for the resistance of rubbers of three brands to mold fungi in natural atmospheric conditions and in laboratory conditions when they are artificially infected with spores. These results show that the intensity of development of fungi on the surface of rubbers is from 0 to 2 points with a norm of not more than 3 points. It has been determined that the strength properties of rubbers after exposure to mold fungi in laboratory and natural conditions are at the level of the initial ones. The paper provides the conclusion about the bactericidal properties of the components of rubber mixtures in relation to mold fungi.

Keywords: rubber, rubber-cord shell, sealing chamber, mold fungi, microbiological resistance, fungal resistance, test methods, properties.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Федеральный научно-производственный центр «Прогресс» [Federal State Unitary Enterprise «Federal Research and Production Center «Progress»]; e-mail: info@progress-omsk.ru

Введение

В процессе хранения и эксплуатации в условиях повышенной влажности, температуры и других внешних воздействующих факторов резинотехнические изделия могут повреждаться различного рода микроорганизмами (бактерии, грибы, дрожжи и т. д.), среди которых наиболее агрессивны плесневые грибы [1, 2]. Одними из опасных свойств плесени являются ее вездесущность и способность на протяжении миллионов лет выживать при любых условиях: в космосе, в арктических льдах, в условиях радиации и т.д. Случаи биологических повреждений резинотехнических изделий встречаются в канализационных сетях (прокладки из резины), подземных электрических кабелях (изоляция из резины), а также среди уплотнительных материалов, резиновых и резинокордных изделий, соприкасающихся с почвой, растительными и животными остатками, морской и пресной водой, сточными водами. Как правило, начальным признаком поражающего действия микроорганизмов на резину является появление окрашенных пятен, язв, каверн на ее поверхности и, как следствие, изменение структурных и функциональных характеристик (потеря прочности, набухание резин) вплоть до разрушения [3].

Стойкость резин к микробиологическим повреждениям зависит не только от каучуковой составляющей, но и от пластификаторов, наполнителей, вулканизирующих

агентов и других входящих в их состав компонентов. Наличие в них низкомолекулярных фракций, легко усваиваемых питательных веществ (в парафине, стеарине, дибутилфталате, канифоли, маслах и т. д.) способствует появлению и развитию на поверхности резин различных микроорганизмов [4]. Наполнителями, не стойкими к действию грибов, являются печная (ПМ-15), форсуночная (ПМ-75) и термическая (ТГ-10) углеродные сажи; полустойкими – минеральные наполнители белая сажа и каолин; стойкими – кварц и асбест [5]. Подсчитано, что >60 % используемых в технике полимерных материалов не обладают достаточной микробиологической стойкостью [6]. Только учтенные потери от воздействия микроорганизмов – деструкторов полимеров – достигают 3 % от объема промышленной продукции [5]. Поэтому во избежание обрастания изделий мицелием грибов или колониями бактерий желательнее, чтобы резины обладали бактерицидными и фунгицидными свойствами.

Для определения возможности эксплуатации изделий в условиях внешнего воздействия атмосферы возникла необходимость исследовать серийные резины разработки ФГУП «ФНПЦ «Прогресс», используемые в наружном (покровном) и внутреннем (герметизирующем) слоях резинокордных оболочек и в составе герметизирующей камеры, на микробиологическую стойкость и грибостойкость, что и явилось целью данной работы.

Материалы и методы

Объектами исследования служили:

1 – образцы-лопатки серийных резин

– № 1 для резинокордных оболочек – на основе 70 мас. ч. хлоропренового каучука Denka PS-40A (Н) и 30 мас. ч. бутадиен-нитрильного каучука БНКС-28АМН с металлооксидной вулканизирующей системой;

– № 2 для резинокордных оболочек – на основе 80 мас. ч. бутадиен-стирольного каучука СКМС-30АРК и 20 мас. ч. этиленпропилендиенового каучука СКЭПТ-60 с серно-тиурамной вулканизирующей системой;

– № 3 для герметизирующей камеры – на основе 100 мас. ч. бутилкаучука БК-1675Н с серно-тиурамной вулканизирующей системой;

2 – образцы-фрагменты резинокордных оболочек и герметизирующей камеры размером 150×150 мм.

Резиновые смеси изготавливали в лабораторном резиносмесителе по общепринятой технологии. Вулканизацию образцов осуществляли в гидравлическом этажном прессе при температуре 153 °С в оптимальных режимах. Упругопрочностные свойства резин определяли по ГОСТ 270–75 [7], твердость – по ГОСТ 263–75 [8], стойкость резиновых и резинокордных образцов к плесневым грибам в природных условиях в атмосфере (микробиологическую стойкость) – по ГОСТ 9.053–75 [9] и в лабораторных условиях при инфицировании тест-культурами плесневых грибов (грибостойкость) – по ГОСТ 9.049–91 [10] с оценкой стадии их развития по ГОСТ 9.048–89 [11], а также изменение свойств исследуемых резин в процессе испытаний – по ГОСТ 270–75.

Результаты и обсуждение

В ходе исследований проведены ускоренные испытания на грибостойкость в течение 28 сут образцов-фрагментов резинокордных оболочек и герметизирующей камеры, образцов-лопаток серийных резин (1–3) в лабораторных условиях, а также длительные испытания в течение 18 мес образцов-фрагментов резинокордных оболочек и герметизирующей камеры в естественных условиях влажного тропического климата Вьетнама. Через каждые 3 мес на протяжении эксперимента определяли микробиологическую стойкость резин по степени развития микроорганизмов на их поверхности в баллах по шестибалльной шкале. Образцы-фрагменты и образцы-лопатки, инфицированные жизнеспособными спорами плесневых грибов в лабораторных условиях и выдержанные в условиях, оптимальных для их развития, оценивали на грибостойкость. Критерием

оценки грибостойкости служила степень обрастания поверхности образцов микроорганизмами. Интенсивность обрастания оценивали в баллах тремя методами, имитирующими условия хранения (метод 1), эксплуатации (метод 2) и эксплуатации в агрессивной среде (метод 3).

В ходе эксперимента по истечении 3, 6, 9, 12, 15 и 18 мес испытаний образцы-фрагменты резинокордных оболочек и герметизирующей камеры подвергали визуальному осмотру, а также исследованию под микроскопом (при увеличении $\times 200$) для определения природного воздействия микроорганизмов на их поверхность. В процессе осмотра выявлено, что поверхность образцов-фрагментов после экспозиции в атмосфере – без видимых изменений, образцы чистые, следов обрастания микроорганизмами не обнаружено, что соответствует нулевой стадии развития грибов по шестибальной шкале. Результаты осмотра представлены в табл. 1.

Таблица 1

Интенсивность обрастания образцов-фрагментов резинокордных оболочек (РКО) и герметизирующей камеры (ГК) в природных условиях влажного тропического климата

| Продолжительность испытаний, мес | Интенсивность развития грибов в баллах по ГОСТ 9.053–75 и ГОСТ 9.048–89 для резины | | | Контрольный образец |
|----------------------------------|--|---------|--------|---------------------|
| | 1 (РКО) | 2 (РКО) | 3 (ГК) | |
| 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 6 | 0 | 0 | 0 | |
| 9 | 0 | 0 | 0 | |
| 12 | 0 | 0 | 0 | |
| 15 | 0 | 0 | 0 | |
| 18 | 0 | 0 | 0 | |

Следует отметить [12], что хлоропреновый каучук в основе резины 1 благодаря наличию атома хлора в молекуле мономера обладает повышенной микробиологической стойкостью, медленно обрастает микроорганизмами и проявляет фунгицидное действие по отношению к почвенным грибам. Ускоритель вулканизации тетраметилтиурамдисульфид (тиурам Д), входящий в состав резин 2 и 3, обладает биоцидным действием, резины с тиурамом устойчивы к воздействию плесневых грибов [13]. Для получения резин с повышенной грибостойкостью нередко достаточно увеличить дозировку данного компонента в смеси, чтобы обеспечить необходимую вулканизационную активность каучука и биостойкость резины в целом [14].

Визуальный и под микроскопом осмотр образцов-фрагментов резинокордных оболочек и герметизирующей камеры, зараженных спорами грибов в лабораторных условиях (табл. 2), показал, что образцы подверглись незначительному обрастанию грибами – под микроскопом видны проросшие споры и незначительно развитый мицелий (оценка 1 балл); наличие развитого мицелия, возможно спороношение (оценка 2 балла). Так, интенсивность обрастания образцов-фрагментов резинокордных оболочек с резиной 1 оценена в 1 балл по методу 1 и от 1 до 2 баллов – по методам 2 и 3; с резиной 2 оценена в 2 балла по методу 1 и в 1 балл – по методам 2 и 3. Интенсивность обрастания образцов-фрагментов герметизирующей камеры с резиной 3 оценена в 1 балл по всем трем методам. Согласно требованиям ГОСТ 9.049–91 материал считают выдержавшим испытания, если на его поверхности обнаружены грибы с интенсивностью развития не более 3 баллов.

Определены упругопрочностные свойства образцов-лопаток резин 1–3 до испытаний – в исходном состоянии; образцов-лопаток, зараженных спорами плесневых грибов в лабораторных условиях, а также образцов-лопаток, изготовленных из фрагментов резинокордных оболочек и герметизирующей камеры по ГОСТ 269–66 [15], после экспозиции в натуральных условиях влажного тропического климата в течение 18 мес. Определена твердость вулканизатов до и после испытаний на грибостойкость (табл. 3).

Анализ результатов испытаний показал, что прочностные характеристики и твердость испытываемых резин после натуральных и лабораторных испытаний находятся практически на одном уровне с исходными значениями и соответствуют нормам контроля, внесенным в технические условия (ТУ) на изделие.

Таблица 2

Интенсивность обрастания грибами образцов-фрагментов резинокордных оболочек (РКО) и герметизирующей камеры (ГК) в лабораторных условиях

| Продолжительность испытаний, сут | Метод | Грибостойкость в баллах по ГОСТ 9.049–91 и ГОСТ 9.048–89 для резины | | |
|----------------------------------|-------|--|---------|--------|
| | | 1 (РКО) | 2 (РКО) | 3 (ГК) |
| 28 | 1 | 1 | 2 | 1 |
| | 2 | 2 | 1 | 1 |
| | 3 | 2 | 1 | 1 |

Таблица 3

Свойства резин для резинокордных оболочек (РКО) и герметизирующей камеры (ГК) до и после воздействия плесневых грибов

| Свойства | Значения свойств для резин, испытанных по методам | | | | | Нормы контроля на изделие по ТУ |
|---|--|-------|-------|-------|-----------------|--|
| | в исходном состоянии | 1 | 2 | 3 | после 18 мес | |
| Резина 1 для резинокордных оболочек (70 мас. ч. Denka PS-40A (H) + 30 мас. ч. БНКС-28АМН) | | | | | | |
| Условное напряжение при 300 %-ном удлинении, МПа | 10,21 | 10,71 | 10,30 | 10,64 | 12,40 | – |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 12,95 | 12,66 | 12,62 | 12,68 | 12,4 | Не менее 7,84 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 450 | 380 | 395 | 390 | 280 | Не менее 220 |
| Относительная остаточная деформация после разрыва, % | 5 | 3 | 4 | 4 | 2 | Не более 20 |
| Твердость, ед. Шора А | 62 | 66 | 66 | 65 | 67 | – |
| Резина 2 для резинокордных оболочек (80 мас. ч. СКМС-30АРК + 20 мас. ч. СКЭПТ-60) | | | | | | |
| Условное напряжение при 300 %-ном удлинении, МПа | 6,95 | 8,79 | 8,76 | 8,96 | 6,58 | – |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 14,90 | 16,22 | 15,98 | 16,62 | 14,83 | Не менее 12,74 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 560 | 520 | 500 | 520 | 595 | 550±100 |
| Относительная остаточная деформация после разрыва, % | 17 | 11 | 11 | 12 | 15 | Не более 30 |
| Твердость, ед. Шора А | 52 | 51 | 52 | 53 | 54 | – |
| Резина 3 для герметизирующей камеры (100 мас. ч. БК-1675Н) | | | | | | |
| Условное напряжение при 300 %-ном удлинении, МПа | 6,76 | 6,81 | 6,23 | 6,44 | 6,45 | – |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 17,08 | 16,87 | 16,77 | 16,84 | 17,70 | Не менее 14,66 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 570 | 630 | 640 | 640 | 570 | 570±120 |
| Относительная остаточная деформация после разрыва, % | 25 | 35 | 34 | 34 | 24 | Не более 50 |
| Твердость, ед. Шора А | 61 | 60 | 61 | 62 | 63 | – |

Таким образом, исследуемые марки резины после экспозиции в течение 18 мес в природной среде в условиях влажного тропического климата, на фоне старения под действием атмосферных и других внешних воздействий, испытания на микробиологическую стойкость выдержали. Резины после лабораторного заражения тест-культурами плесневых грибов и выдержки в течение 28 сут в условиях, оптимальных для их развития,

являются грибостойкими. Исследования поверхности образцов под микроскопом показали отсутствие существенных изменений в структуре резин к окончанию экспериментов как в натуральных, так и в лабораторных условиях.

Заключения

По результатам испытаний в натуральных условиях влажного тропического климата по ГОСТ 9.053–75 образцы-фрагменты резинокордных оболочек и герметизирующей камеры являются грибостойкими, так как степень развития грибов на их поверхности по ГОСТ 9.048–89 не превышает 3 баллов.

После проведения испытаний по ГОСТ 9.049–91 для образцов-фрагментов резинокордных оболочек и герметизирующей камеры отмечен балл грибостойкости 1–2 по ГОСТ 9.048–89.

Физико-механические показатели резин из образцов-фрагментов резинокордных оболочек и герметизирующей камеры, испытанных в природных условиях в атмосфере, и образцов-лопаток, зараженных плесневыми грибами в лабораторных условиях, находятся на высоком уровне и соответствуют нормам контроля на изделие.

Серийные резины разработки ФГУП «ФНПЦ «Прогресс», предназначенные для изготовления резинового массива резинокордных оболочек и герметизирующей камеры, являются практически невосприимчивыми к плесневым грибам и не требуют специальной защиты при хранении и эксплуатации изделий.

Библиографический список

1. Сухаревич В.И., Кузикова И.Л., Медведева Н.Г. Защита от биоповреждений, вызываемых грибами. СПб.: ЭЛБИ-СПб, 2009. 206 с.
2. Карамова Н.С., Надеева Г.В., Багаева Т.В. Методы исследования и оценки биоповреждений, вызываемых микроорганизмами: учеб.-метод. пособие. Казань: Казан. федер. ун-т, 2014. 36 с.
3. Доцник С., Ефремова А. Особенности проведения испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов // Электроника НТБ. 2019. № 5. С. 74–78. DOI: 10.22184/1992-4178.2019.186.5.74.78.
4. Сахно О.Н., Селиванов О.Г., Чухланов В.Ю. Биологическая устойчивость полимерных материалов / под ред. Т.А. Трифионовой. Владимир: Владимирск. гос. ун-т им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, 2014. 64 с.
5. Каневская И.Г. Биологические повреждения промышленных материалов. Л.: Наука, 1984. 232 с.
6. Семенов С.А., Гумаргалиева К.З., Заиков Г.Е. Биоповреждения полимерных материалов // Горение, деструкция и стабилизация полимеров. СПб.: НОТ, 2008. 422 с.
7. ГОСТ 270–75. Единая система защиты от коррозии и старения. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении. М.: Стандартиформ, 2008. 10 с.
8. ГОСТ 263–75. Резина. Метод определения твердости по Шору А. М.: Изд-во стандартов, 1989. 6 с.
9. ГОСТ 9.053–75. Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы неметаллические и изделия с их применением. Метод испытаний на микробиологическую стойкость в природных условиях в атмосфере. М.: Изд-во стандартов, 1994. 10 с.
10. ГОСТ 9.049–91. Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. М.: Изд-во стандартов, 1994. 14 с.
11. ГОСТ 9.048–89. Единая система защиты от коррозии и старения. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. М.: Изд-во стандартов, 1994. 17 с.
12. Бочарова Б.В., Герасименко А.А., Коровина И.А. Биостойкость материалов. Стойкость к воздействию грибов. Л.: Наука, 1986. 210 с.
13. Белозеров Н.В. Технология резины. 3-е изд. перераб. и доп. М.: Химия, 1979. 472 с.
14. Семенов С.А., Гумаргалиева К.З., Калинина И.Г. и др. Биоразрушения материалов и изделий техники // Вестник МИТХТ. 2007. Т. 2. № 6. С. 3–26.
15. ГОСТ 269–66. Резина. Общие требования к проведению физико-механических испытаний (с изменениями № 1, 2, 3). М.: Изд-во стандартов, 1993. 9 с.