

Joanna Kleczewska¹, Dariusz Bieliński^{1, 2*}, Małgorzata Piotrowska³, Jacek Jagielski^{4, 5}

Wpływ bombardowania wysokoenergetyczną wiązką jonów na właściwości mechaniczne i odporność wulkanizatów kauczuku naturalnego na działanie mikroorganizmów. Cz. I. Działanie wiązki jonów He⁺ i Ar⁺

W artykule przedstawiono wpływ bombardowania powierzchni gumy spożywczej z kauczuku naturalnego wysokoenergetyczną wiązką jonów helu lub argonu na właściwości mechaniczne, energię powierzchniową i właściwości mikrobiologiczne jej wulkanizatów. Wpływ modyfikacji na właściwości mechaniczne jest największy w przypadku wulkanizatów napełnionych sadzą, bez względu na zastosowany środek sieciujący. Niezależnie od rodzaju jonu i wielkości dawki, przejawia się on ponad dwukrotnym wzrostem wytrzymałości gumy na zerwanie. Bombardowanie jonowe wulkanizatów prowadzi we wszystkich przypadkach do ok. dwukrotnego zmniejszenia wartości ich energii powierzchniowej, powodując jednocześnie bardzo wyraźny wzrost udziału jej składowej polarnej. Badania właściwości mikrobiologicznych wykazały, że jedynie wulkanizaty sieciowane nadtlenkiem wykazują pewne działanie bakteriobójcze względem bakterii Gram+. Ogólnie, bombardowanie jonowe nie poprawia odporności gumy na działanie bakterii. Badane wulkanizaty nie wykazują również właściwości grzybobójczych. Bombardowanie jonowe nie wpływa w sposób znaczący na ilość grzybni tworzącej się na ich powierzchni.

Słowa kluczowe: guma, bombardowanie jonowe, właściwości mechaniczne, energia powierzchniowa, odporność mikrobiologiczna

Influence of high energy Ion bombardment on mechanical properties and microbiological resistance of natural rubber vulcanizates. Part I. He⁺ and Ar⁺ ion beam treatment

The paper discusses the influence of high energy helium or argonium ions bombardment, applied to natural rubber vulcanizates, on their surface energy, mechanical, and microbiological properties. The influence of the modification is the highest for carbon black filled vulcanizates, no matter the applied cross-linking system. Independently on the kind and dose of ions it manifests itself by more than twice increase of the tensile strength of rubber. In all the cases, ion bombardment results in about twice reduction to the surface energy of the vulcanizates studied, leading simultaneously to significant increase of its polar component content. Only peroxide crosslinked vulcanizates demonstrate some antibacterial activity towards Gram+ species. In general, ion bombardment does not improve bacterial resistance of the vulcanizates. They do not present fungistatic properties. Ion bombardment does not influence significantly the amount of fungi being created on surface of the vulcanizates.

Key words: rubber, ion bombardment, mechanical properties, surface energy, microbiological resistance

¹ Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Stefanowskiego 12/14, 90-924 Łódź

² Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Oddział Elastomerów i Technologii Gumy, Harcerska 30, 05-820 Piastów

³ Politechnika Łódzka, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Instytut Technologii Fermentacji i Mikrobiologii, Wólczańska 171/173

⁴ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

⁵ Narodowe Centrum Badań Jądrowych, Andrzeja Sołtana 7, 05-400 Otwock

* d.bielinski@ipgum.pl

I. Wstęp

Modyfikowanie polimerów metodą implantacji jonami o wysokiej energii zyskało szczególne znaczenie, głównie przez wzgląd na niewielką głębokość penetracji, ograniczającą głębokość modyfikacji do warstwy wierzchniej materiału, z reguły nieprzekraczającej kilku mikrometrów [1]. Stwarza to przede wszystkim szerokie możliwości wpływu na właściwości materiałów elastomerowych, bez zmiany ich charakterystyki elastoplastycznej [2]. Chodzi o zachowanie właściwości elastoplastycznych w całej objętości materiału.

Bombardowanie jonowe powierzchni elastomerów powoduje daleko idące zmiany struktury w warstwie wierzchniej materiałów, będące następstwem zderzeń jonów o wysokiej energii z makrocząsteczkami kauczuku, które mogą mieć charakter zarówno elastyczny (jonizacja i ucieczka wodoru), jak i nieelastyczny (prowadząc do degradacji lub sieciowania) [3]. Precyzyjna kontrola tych procesów pozwala kształtować i uzyskiwać pożądane efekty mechaniczne, elektryczne, trybologiczne, bądź biologiczne.

Istnieją pewne reguły, które na podstawie budowy chemicznej materiału pozwalają przewidywać zachowanie się polimerów pod wpływem bombardowania jonami. I tak na przykład, jeśli mamy do czynienia z polimerami zawierającymi grupy winylowe, w których końcowe atomy węgla w łańcuchu głównym są połączone z atomami wodoru, modyfikacji będzie towarzyszyła przewaga aktów sieciowania, jeśli zaś są to atomy inne niż wodór, polimer będzie ulegał degradacji. Dong i Bell [4] tłumaczą takie zachowanie polimerów powstawaniem naprężeń w łańcuchu głównym makrocząsteczki, indukowanych na skutek odpychania się gęsto rozmieszczonych grup bocznych, które osłabiają wiązania C-C.

Polimery przejawiające tendencję do sieciowania podczas modyfikacji warstwy wierzchniej stwarzają możliwość uzyskania na ich powierzchni twardej „skórki”, o wysokiej odporności mechanicznej oraz ściernej. Pojawia się zatem pytanie, czy można tak zaprojektować proces implantacji jonami, by uzyskać polepszenie odporności materiałów na działanie mikroorganizmów. Wydaje się, że opracowanie takiej modyfikacji i jej optymalizacja byłyby szczególnie przydatne w przypadku wulkanizatów kauczuku naturalnego, często stosowanych jako materiał uszczelnień w instalacjach wody pitnej, z natury mało odpornych na działanie grzybów i bakterii [5].

2. Materiały

2.1. Mieszanki gumowe i wulkanizaty

Obiektem badań były wulkanizaty kauczuku naturalnego, napełnione sadzą lub kredą, sieciowane za pomocą zespołu siarkowego lub nadtlenu dikumylu. Skład sporządzonych mieszanek gumowych przedstawiono w tabeli 1.

Mieszanki gumowe sporządzono przy użyciu walcarki laboratoryjnej, a parametry ich wulkanizacji oznaczono w temperaturze 160 °C, zgodnie z normą PN-ISO 3417, za pomocą wulkametry z oscylującym rotorem WG-02 (Metalchem, Toruń) – tabela 2.

Wulkanizację próbek do badań prowadzono w stalowych formach, umieszczonych pomiędzy półkami prasy ogrzanyymi do temperatury 160 °C, w czasie τ_{09} oznaczonym wulkametrycznie (Tab. 2).

Tabela 1. Skład sporządzonych mieszanek gumowych, cz. wag./100 cz. wag. kauczuku

Table 1. Composition of the rubber mixes prepared, phr

Mieszanka \ Składniki	NNS	NSS	NNK	NSK
Kauczuk naturalny (RSS)	100	100	100	100
ZnO	5	5	5	5
Stearyna	1	1	1	1
Kreda mielona	-	-	50	50
Sadza N550	40	40	-	-
Siarka	-	1	-	1
Tioheksam	-	1,8	-	1,8
Dicup 40	3	-	3	-

Tabela 2. Parametry wulkanizacji badanych mieszanek gumowych

Table 2. Vulcanization parameters of the rubber mixes studied

Parametr \ Mieszanka	M_{min} [dNm]	M_{opt} [dNm]	M_{max} [dNm]	τ_{02} [s]	τ_{09} [s]
NSK	5,3	70,1	75,4	283	391
NSS	5,3	64,5	69,8	176	245
NNK	5,9	47	52,9	193	1793
NNS	6,6	48	52	201	1913

2.2. Bombardowanie jonowe

Wulkanizaty poddano modyfikacji jonami przy użyciu implantatora Balzers MPB 202 RP (Lichtenstein). Bombardowanie przeprowadzono w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych (ITME, Warszawa). Warstwę wierzchnią próbek wulkanizatów bombardowano jonami helu lub argonu, o energii 130 keV i dawce $1 \cdot 10^{13}$ oraz $1 \cdot 10^{16}$ jonów/cm².

3. Metodyka badań

3.1. Właściwości mechaniczne wulkanizatów

Właściwości mechaniczne wulkanizatów przed i po modyfikacji oznaczano na próbkach typu W-3, według normy PN-ISO 37, przy użyciu zrywarki Zwick 1435 (Niemcy).

3.2. Energia powierzchniowa wulkanizatów

Energię powierzchniową wulkanizatów obliczano na podstawie pomiaru kąta zwilżania próbek przez ciecz apolarną (dijodometan) i bipolarną (wodę). Wartość

swobodnej energii powierzchniowej wyliczono korzystając z metody zaproponowanej przez Owena-Wendta [6].

3.3. Odporność mikrobiologiczna wulkanizatów

3.3.1. Odporność na działanie bakterii

Sprawdzono oddziaływanie badanych materiałów na wybrane szczepy bakterii Gram- i Gram+. Testy przeprowadzono metodą płytkową z wykorzystaniem bakterii: *Escherichia coli* (Gram-) kod ATTC 11229, *Bacillus subtilis* (Gram+) z kolekcji PŁOCK 105 i *Staphylococcus aureus* (Gram+) kod ATTC 6538.

Namnożone bakterie poszczególnych szczepów zmieszano w temperaturze 40 °C z podłożem wzrostowym zestaloną agarą i rozlano na płytki Petriego do zastygnięcia. Po 30 min od momentu rozlania nakładano na powierzchnię agaru próbki w postaci krążków o średnicy 1 cm. Całość umieszczono w cieplarni o temperaturze 37°C na okres 24 h. Po tym czasie mierzono strefy inhibicji wzrostu bakterii wokół badanych próbek.

3.3.2. Odporność na działanie grzybów

Badania prowadzono według PN-EN ISO 846, stosując następujące gatunki grzybów pleśniowych zgodnie z normą PN-EN ISO 846: *Aspergillus niger*, *Paecilomyces variotii*, *Chaetomium globosum*, *Trichoderma viride* i *Penicillium funiculosum*. Wymienione szczepy pochodziły z Kolekcji Czystych Drobnoustrojów Przemysłowych Instytutu Technologii Fermentacji i Mikrobiologii PŁ.

Badanie oddziaływania grzybów pleśniowych na wulkanizaty – metoda statyczna

W badaniach zastosowano następujące pożywki mikrobiologiczne i roztwory:

- pożywkę niepełnowartościową o składzie: NaNO₃ 2,0 g; KH₂PO₄ 0,7 g; K₂HPO₄ 0,3 g; KCl 0,5 g; MgSO₄·7H₂O 0,01 g, agar 20 g; woda 1000 ml, pH 6,0-6,5;
- pożywkę pełnowartościową o składzie jak wyżej, z dodatkiem 30 g glukozy;
- roztwór soli o składzie: NaNO₃ 2,0 g; KH₂PO₄ 0,7 g; K₂HPO₄ 0,3 g; KCl 0,5 g; MgSO₄·7H₂O 0,01 g, woda 1000 ml z dodatkiem środka powierzchniowo czynnego (Tween 80).

Szczepy grzybów pleśniowych hodowano na skosach z pożywką brzeźkową przez 7 dni w temperaturze 30°C. Następnie za pomocą roztworu soli z dodatkiem związku powierzchniowo czynnego zmywano zarodniki. Zawiesinę zbadano pod mikroskopem i stwierdzono, że zawiera 12⁶ zarodników/ml. Sporządzono mieszaninę równych objętości zawiesiny poszczególnych szczepów, którą wykorzystano do badań metodą A (badanie odporności materiałów).

Metoda służy do oceny naturalnej odporności badanego materiału, w przypadku nieobecności w środowisku innej substancji odżywczej; pozwala również stwierdzić, czy badany materiał jest źródłem pożywienia dla mikroorganizmów.

Badany materiał dezynfekowano 75-proc. etanolem i płukano w sterylnej wodzie. Próbkę układano na pożywkę niepełnowartościową (bez źródła węgla), a następnie na powierzchnię pożywki i próbek materiału наносono równomiernie zawiesiny mikroorganizmów. Próby inkubowano w temperaturze 28 °C, przy względnej wilgotności powietrza 80%, przez 5 tygodni. W trakcie inkubacji oceniano wzrost drobnoustrojów na powierzchni materiału.

Tabela 3. Ocena wzrostu mikroorganizmów wg normy PN-EN ISO 846

Table 3. Microorganism growth assessment according to PN-EN ISO 846 standard

Intensywność wzrostu	Ocena
Brak widocznego wzrostu pod mikroskopem	0
Wzrost niewidoczny nieuzbrojonym okiem, widoczny pod mikroskopem	1
Wzrost widoczny nieuzbrojonym okiem, pokrywający do 25% powierzchni próbki	2
Wzrost widoczny nieuzbrojonym okiem, pokrywający do 50% powierzchni próbki	3
Znaczny wzrost, pokrywający więcej niż 50% powierzchni próbki	4
Intensywny wzrost pokrywający całą powierzchnię próbki	5

Interpretację wyników oceny końcowej badanego materiału prowadzono również zgodnie z normą (Tab. 4).

Tabela 4. Ocena badanego materiału wg normy PN-EN ISO 846

Table 4. Assessment of the material studied according to PN-EN ISO 846 standard

Metoda	Intensywność wzrostu	Ocena badanego materiału
A	0	Materiał nie jest pożywką dla mikroorganizmów.
	1	Materiał zawiera substancje stanowiące pożywkę lub jest zanieczyszczony w niewielkim stopniu, umożliwiającym nieznaczny wzrost.
	od 2 do 5	Materiał nie jest odporny na działanie mikroorganizmów i zawiera substancje stanowiące pożywkę dla ich rozwoju.

Badania oddziaływania wulkanizatów na grzyby pleśniowe – metoda dynamiczna

W badaniach stosowano następujące pożywki mikrobiologiczne i roztwory:

- pożywkę SABOURAUDA (Merck),
- roztwór soli o składzie: NaNO₃ 2,0 g; KH₂PO₄ 0,7 g; K₂HPO₄ 0,3 g; KCl 0,5 g; MgSO₄·7H₂O 0,01 g,

woda 1000 ml z dodatkiem środka powierzchniowo czynnego (Tween 80).

Do 50 ml pożywki SABOURAUDA wprowadzano po 500 μ l przygotowanej zawiesiny zarodników grzybów pleśniowych, a następnie badany materiał (dwie próbki wulkanizatu o wymiarach 2x2 cm). Próbką odniesienia była zaszczipiona pożywka (bez wulkanizatów). Próbki inkubowano na wstrząsarce (80 cykli/min) w temperaturze 28 °C przez 5 dni. Następnie próbki wyjmowano z pożywki i makroskopowo oceniano, czy grzyby pleśniowe skolonizowały materiał. Ilość grzybnii wytworzonej w pożywce płynnej podczas hodowli, będącej miarą intensywności wzrostu grzybów, określano metodą wagową.

4. Wyniki badań i dyskusja

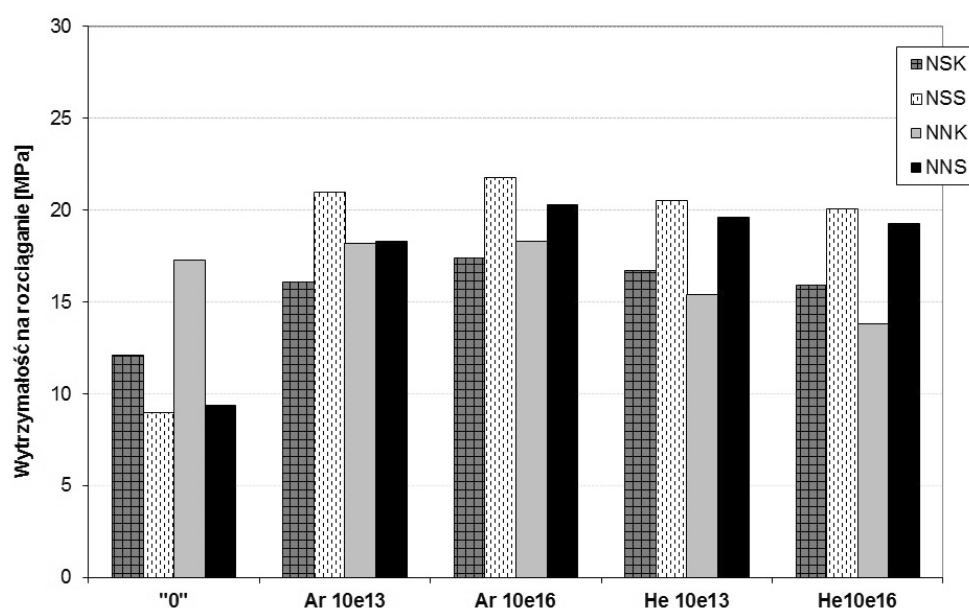
4.1. Wpływ bombardowania jonowego na właściwości mechaniczne wulkanizatów

Wulkanizaty kauczuku naturalnego napełnione kredą odznaczają się relatywnie wysoką wytrzymałością na rozciąganie, która przyjmuje największe wartości w przypadku zastosowania wulkanizacji nadtlenkowej (próbka NNK) – 17,3 MPa (Rys. 1). Wytrzymałość na rozciąganie wulkanizatów napełnionych sadzą (NSS, NNS) jest zdecydowanie mniejsza i niezależnie od rodzaju zespołu sieciującego oscyluje wokół wartości ok. 9,0 MPa.

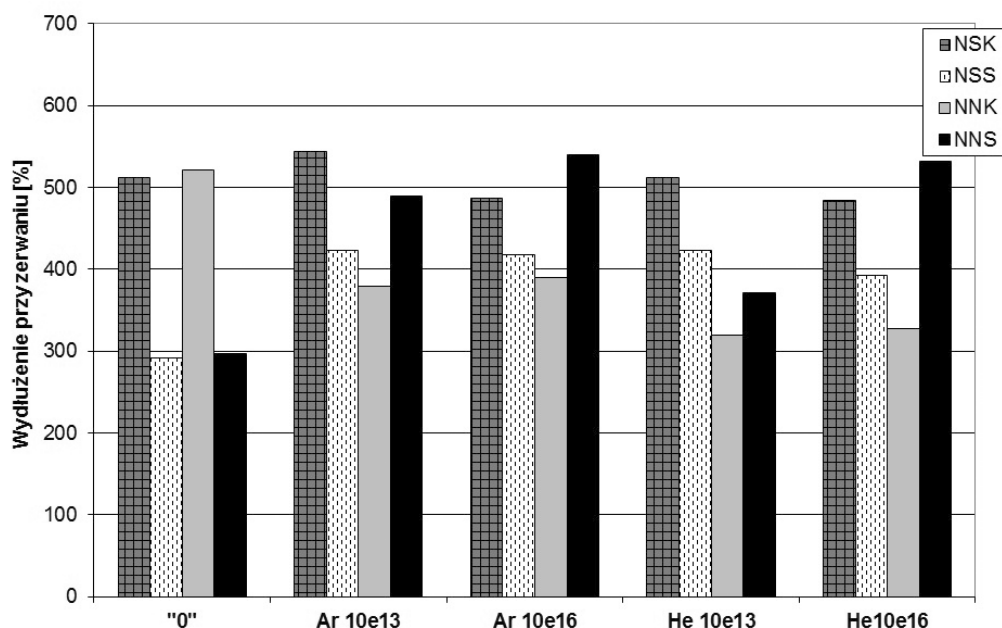
Bombardowanie wysokoenergetyczną wiązką jonów, pomimo niewielkiego zasięgu (rzędu kilku mikrometrów w głąb od powierzchni materiału [7]) nie pozostaje bez wpływu na właściwości mechaniczne badanych

materiałów. W przypadku wulkanizatów sadzowych, zarówno NSS jak i NNS, bombardowanie jonami He⁺ i Ar⁺ powoduje ponad dwukrotny wzrost wytrzymałości na rozciąganie próbek (od wartości 9 MPa aż do 20–22 MPa), niezależnie od rodzaju jonu i wielkości dawki. Jest to najprawdopodobniej spowodowane „dosięciowaniem” warstwy wierzchniej próbek na skutek bombardowania, które jest na tyle efektywne, że powoduje wzrost ich wytrzymałości mechanicznej.

W przypadku wulkanizatów napełnionych kredą mamy do czynienia z sytuacją dwójakiego rodzaju, zależną od rodzaju użytego zespołu sieciującego. I tak bombardowanie jonami wulkanizatu o wysokiej wytrzymałości wyjściowej, tj. sieciowanego za pomocą nadtlenuku dikumylu (NNK), powoduje jedynie nieznaczne zmiany wytrzymałości materiału na rozciąganie – wzrost w przypadku zastosowania wysokoenergetycznych jonów argonu i spadek w przypadku bombardowania jonami helu. Z kolei próbki sieciowane zespołem siarkowym (NSK), których wytrzymałość wyjściowa jest mniejsza, uzyskują po modyfikacji jonami wyraźnie lepsze parametry wytrzymałościowe. W tym przypadku modyfikacja z wykorzystaniem jonów He⁺ jest mniej efektywna niż bombardowanie jonami argonu. Tzw. czynny przekrój jest dużo mniejszy w przypadku jonów helu, które są w stanie dotrzeć bardziej w głąb materiału niż jony argonu. Jeśli modyfikacji ulegnie zbyt gruba warstwa wierzchnia, może dojść do jej spękania w wyniku skurczu materiału towarzyszącego ucieczce wodoru i zbyt wysokiego stopnia usieciowania [8]. W odmienny sposób oddziałują z materiałem większe jony argonu, które ze względu na mniejszą głębokość penetracji, dopiero przy odpowiednio dużej dawce zdolne są efektywnie modyfikować badane wulkanizaty pod kątem wzrostu ich wytrzymałości mechanicznej.



Rys. 1. Wytrzymałość na rozciąganie (TS) badanych materiałów
Fig. 1. Tensile strength (TS) of the materials studied



Rys. 2. Wydłużenie przy zerwaniu (E_B) badanych materiałów
Fig. 2. Elongation at break (E_B) of the materials studied

Stwierdzono również wyraźny wpływ bombardowania jonami na wydłużenie gumy przy zerwaniu – rys. 2.

Wulkanizaty napełnione kredą odznaczają się wydłużeniem przy zerwaniu średnio o 200% większym niż wulkanizaty zawierające sadzę, niezależnie od rodzaju zastosowanego zespołu sieciującego. W przypadku wulkanizatów napełnionych kredą sieciowanych nadtlentkiem dikumylu (NNK) modyfikacja z wykorzystaniem bombardowania jonami prowadzi do znacznego zmniejszenia wydłużenia przy zerwaniu w, natomiast nie wpływa znacząco na wartość wydłużenia przy zerwaniu wulkanizatów siarkowych (NSK).

Kompozyty napełnione sadzą przejawiają odmienne zachowanie. W ich przypadku bowiem, bombardowanie jonami ogólnie prowadzi do zwiększenia wydłużenia przy zerwaniu, przy czym w przypadku wulkanizatów siarkowych (NSS) wzrost ten jest niezależny od rodzaju i dawki jonów, a w przypadku nadtlentkowych (NNS) rośnie wraz ze zwiększeniem dawki.

4.2. Wpływ bombardowania jonowego na swobodną energię powierzchniową wulkanizatów

Całkowita swobodna energia powierzchniowa wulkanizatów przed bombardowaniem mieści się w przedziale od $21,2 \text{ mJ/m}^2$ (w przypadku próbki NNS) do $24,9 \text{ mJ/m}^2$ (NSK) – rys 3.

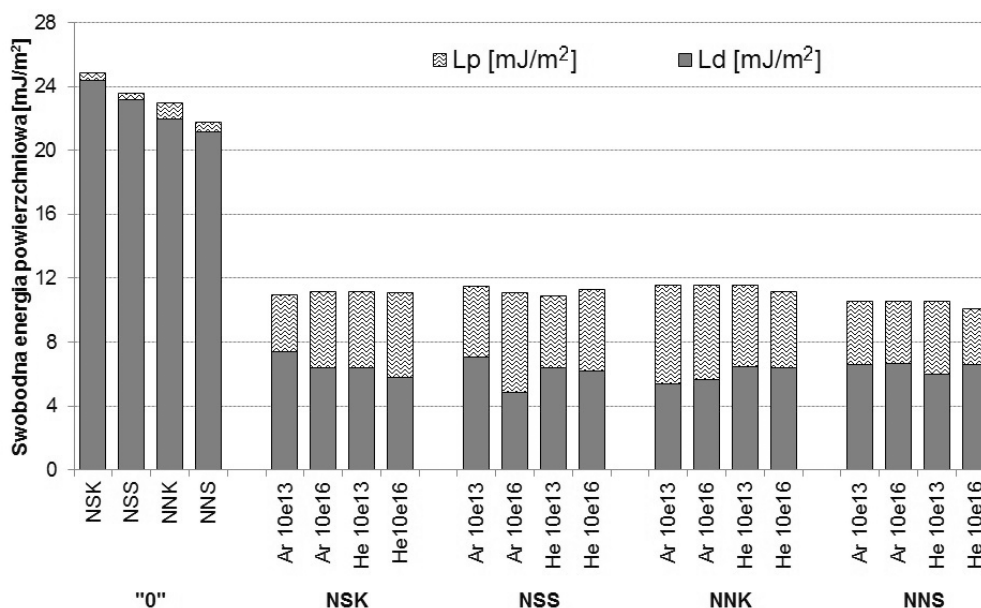
Udział składowej polarnej (L_p) jest bardzo niewielki i nie przekracza 1-2%, przy czym nieco wyższe jej wartości wykazują wulkanizaty sieciowane za pomocą nadtlentku dikumylu. Kreda, jako napełniacz o powierzchni

charakteryzującej się obecnością ładunku elektrycznego, podwyższa wartość składowej polarnej wulkanizatów kauczuku naturalnego. Bombardowanie jonami prowadzi w tym przypadku do dwukrotnego zmniejszenia wartości całkowitej swobodnej energii powierzchniowej wulkanizatów, która po modyfikacji osiąga wartości mieszające się w przedziale $10\text{--}12 \text{ mJ/m}^2$ (Rys. 3). Jednocześnie bombardowanie powoduje bardzo wyraźny wzrost udziału składowej polarnej do ok. 30–60% wartości całkowitej energii powierzchniowej, co jest najprawdopodobniej następstwem utleniania powierzchni gumy [8]. W przypadku wulkanizatów siarkowych (NSK, NSS), modyfikacja z wykorzystaniem większej dawki jonów ($1 \cdot 10^{16}$) prowadzi do większego wzrostu wartości składowej polarnej. Wulkanizaty sieciowane nadtlentkiem dikumylu (NNK, NNS) zachowują się odmiennie – udział składowej polarnej zwiększa się po modyfikacji mniejszą dawką jonów ($1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-1}$), co może być następstwem mniejszej chropowatości ich powierzchni. Jak już wspomniano wcześniej, jeśli „dosieciowanie” materiału sięga zbyt głęboko, zmodyfikowana warstwa jest zbyt gruba i pęka pod wpływem skurczu, co prowadzi do wzrostu mikrochropowatości powierzchni, która staje się hydrofobowa (efekt lotosu).

4.3. Wpływ bombardowania jonowego na korozję mikrobiologiczną wulkanizatów

4.3.1. Inhibowanie wzrostu bakterii

Przeprowadzone badania miały na celu sprawdzenie oddziaływania próbek wulkanizatów na wybrane szcze-



Rys. 3. Całkowita swobodna energia powierzchniowa wulkanizatów
Fig. 3. Surface free energy of the vulcanizates and its components

py bakterii Gram+ (*Bacillus subtilis* i *Staphylococcus aureus*) oraz Gram- (*Escherichia coli*). Wynika z nich, że wulkanizaty nadtlenkowe zarówno niepoddane modyfikacji („0”), jak i po bombardowaniu jonowym, mogą wykazywać pewne działanie bakteriobójcze względem bakterii Gram+.

W serii NNS (wulkanizaty z dodatkiem sadzy, sieciowane nadtlaniem), zaobserwowano występowanie niewielkich stref inhibicji wokół badanych próbek – tabela 5.

Badania metodą płytkow umożliwiającą ocenę wielkości stref inhibicji tworzących się jedynie wokół próbek, z których substancja biobójcza jest uwalniana do środowiska. W przypadku gumy trudno oczekiwać takiego zachowania. Usieciowane kompozyty elastomero-we są na ogół wysoce odporne na działanie środowisk wodnych, przez co nie dochodzi do wypłukiwania bądź wmywania ich składników. W żaden sposób nie zmienia tej sytuacji również bombardowanie jonami, które prowadzi jedynie do powierzchniowej modyfikacji wulkanizatów. Jeśli jednak dopatrywać się jakiegoś wpływu bombardowania na właściwości biobójcze, można przyjąć, że pewien potencjał antybakteryjny mają jony He⁺, zastosowane w dawce $1 \cdot 10^{16}/\text{cm}^2$ (Tab. 5). Być może, niższa wartość składowej polarnej uzyskiwana po modyfikacji wulkanizatów nadtlenkowych większą dawką jonów helu (Rys. 3), przyczynia się do osłabienia sił adhezji pomiędzy bakteriami a powierzchnią próbek, co przekłada się na hamowanie wzrostu bakterii.

4.3.2. Badanie oddziaływania grzybów pleśniowych na wulkanizaty – metoda statyczna

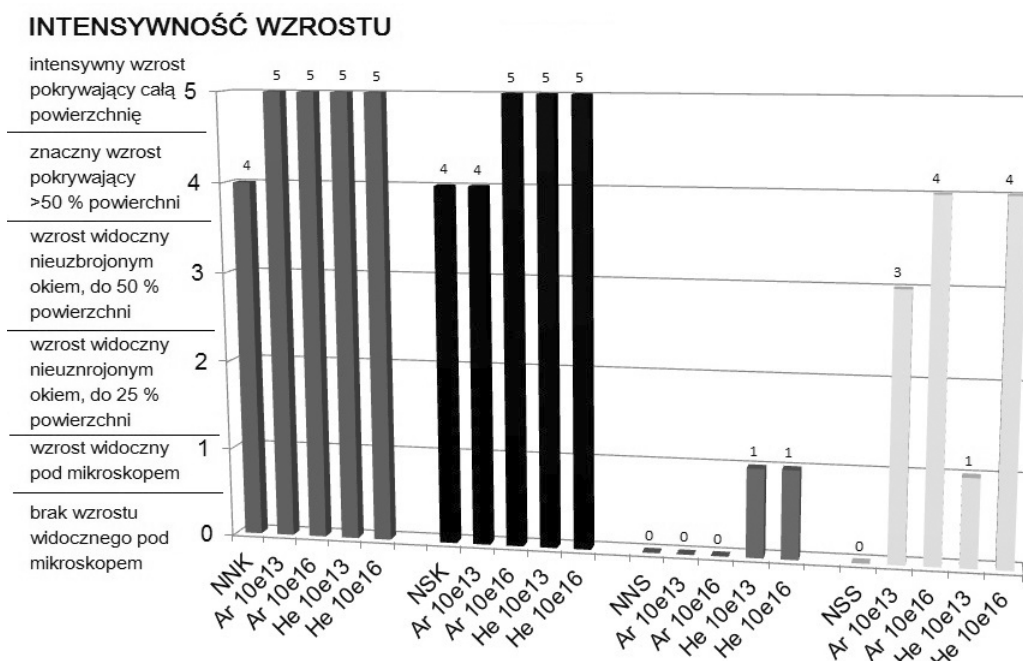
W pierwszym etapie oceny oddziaływania grzybów pleśniowych na wulkanizaty zastosowano wariant badań A, w którym nie dodawano do pożywki dodatkowego źródła węgla. Celem eksperymentu było stwierdzenie,

Tabela 5. Ocena oddziaływania próbek badanych wulkanizatów na wybrane szczepy bakterii

Table 5. Influence of the vulcanizates studied on the selected kind of bacteria

Próbka	Rodzaj i dawka jonu [cm ⁻²]	Strefa inhibicji wzrostu bakterii [mm]		
		<i>E. coli</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>S. aureus</i>
NNK	-	0	0	0
	Ar $1 \cdot 10^{13}$	0	0	0
	Ar $1 \cdot 10^{16}$	0	0	0
	He $1 \cdot 10^{13}$	0	0	0
	He $1 \cdot 10^{16}$	0	0	0
NSK	-	0	0	0
	Ar $1 \cdot 10^{13}$	0	0	0
	Ar $1 \cdot 10^{16}$	0	0	0
	He $1 \cdot 10^{13}$	0	0	0
	He $1 \cdot 10^{16}$	0	0	0
NNS	-	0	1	0,5
	Ar $1 \cdot 10^{13}$	0	0,5	0,5
	Ar $1 \cdot 10^{16}$	0	1	0
	He $1 \cdot 10^{13}$	0	0,5	0,5
	He $1 \cdot 10^{16}$	0	2	0,5
NSS	-	0	0	0
	Ar $1 \cdot 10^{13}$	0	0	0
	Ar $1 \cdot 10^{16}$	0	0	0
	He $1 \cdot 10^{13}$	0	0	0
	He $1 \cdot 10^{16}$	0	0	0,5

czy badany materiał jest wykorzystywany przez grzyby jako pożywka oraz w jaki sposób zawarte w wulkaniza-



Rys. 4. Intensywność wzrostu grzybów na próbkach wulkanizatów – metoda statyczna
Fig. 4. Fungi growth rate on the vulcanizate samples – static method

tach wiązki oddziałują na badane mikroorganizmy. Badania te pozwoliły ocenić naturalną odporność wulkanizatów na działanie grzybów. Z uzyskanych danych wynika, że powierzchnia wulkanizatów zawierających kredę (NNK, NSK) jest w znacznym stopniu zasiedlana przez mikroorganizmy. Bombardowanie jonami dodatkowo nieznacznie pogarsza sytuację – rys. 4. Natomiast nie zaobserwowano pod mikroskopem wzrostu grzybów na powierzchni wulkanizatów zawierających sadzę. Można więc wyciągnąć wniosek, że nie są one wykorzystywane przez grzyby jako pożywka. W tym przypadku bombardowanie jonami zadziałało niezaprzeczalnie *in minus*. Wyraźnie negatywny efekt bombardowania jonami Ar^+ (niezależnie od dawki) oraz He^+ (dużych dawek, rzędu $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) stwierdzono w przypadku wulkanizatów siarkowych: obszar wzrostu grzybów po bombardowaniu przekraczał 75% badanej powierzchni, podczas gdy na niemodyfikowanej próbce NSS wzrostu mikroorganizmów w ogóle nie zaobserwowano.

Co ciekawsze, okazało się również, że rodzaj zastosowanego jonu ma istotne znaczenie dla gatunku grzybów, które ujawniły się na pożywce mikrobiologicznej spośród mieszaniny. W przypadku próbek bombardowanych helem była to *Trichoderma viride*, natomiast w przypadku jonów argonu – *Aspergillus niger*.

4.3.3. Badanie oddziaływania grzybów pleśniowych na wulkanizaty – metoda dynamiczna

Celem prowadzenia badań metodą dynamiczną była ocena, w jaki sposób kontakt z wulkanizatem wpływa na rozwój grzybów pleśniowych – czy ich wzrost jest hamowany, czy stymulowany. W czasie tych analiz dokonywano oceny przyrostu biomasy w pożywce w obecności badanych wulkanizatów w porównaniu z hodowlą wzor-

cową. Oceniano również makroskopowo, czy grzyby kolonizują badane materiały. Z przeprowadzonych badań wynika, że żaden z wulkanizatów nie był zasiedlany przez grzyby pleśniowe w warunkach prowadzenia doświadczenia. Rezultaty te różnią się od uzyskanych w metodzie statycznej, co ma związek głównie z odmiennymi warunkami prowadzenia eksperymentu.

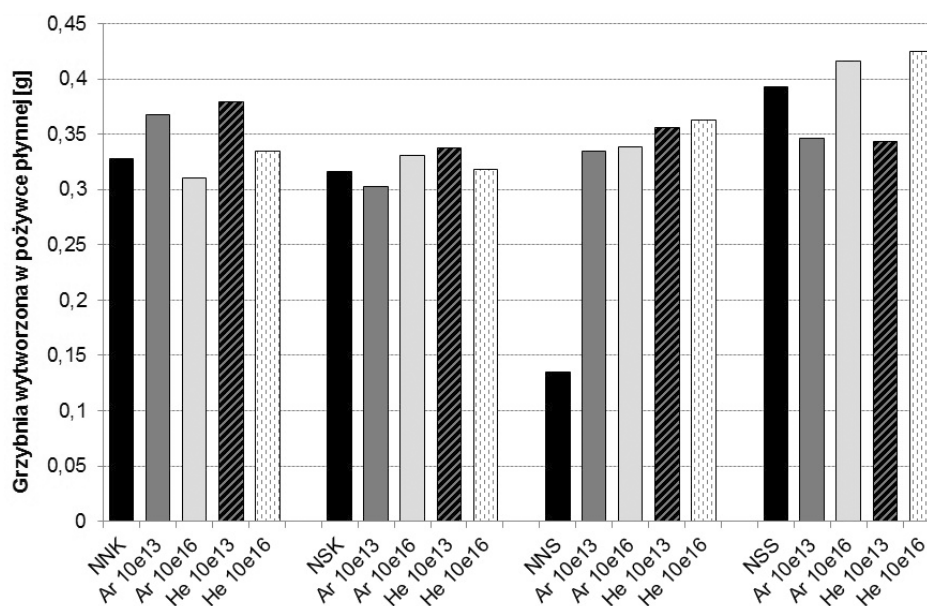
Ogólnie, badane wulkanizaty nie wykazują właściwości grzybostatycznych. W przypadku próbek wulkanizatów siarkowych napełnionych kredą przyrost biomasy był nieco niższy niż w przypadku napełnionych kredą wulkanizatów nadtlenkowych, przy czym bombardowanie jonami nie wpływało w sposób znaczący na ilość wytworzonej grzybni – rys. 5.

Zaobserwowano natomiast wyraźnie pogorszenie odporności na działanie grzybów wulkanizatu nadtlenkowego napełnionego sadzą (NNS). Przyrost biomasy po bombardowaniu tej próbki jonami był ponad dwukrotnie wyższy niż w próbce odniesienia (Rys. 5). W przypadku tego materiału wyniki uzyskane metodą dynamiczną pokrywają się z wynikami badań otrzymanymi metodą statyczną.

5. Wnioski

1. Wulkanizaty kauczuku naturalnego napełnione kredą odznaczają się relatywnie wysoką wytrzymałością na rozciąganie, która jest większa w przypadku zastosowania wulkanizacji nadtlenkowej w porównaniu z siarkową. Bombardowanie jonami tych wulkanizatów powoduje jedynie nieznaczną zmianę ich wytrzymałości.

2. Wytrzymałość na rozciąganie wulkanizatów kauczuku naturalnego napełnionych sadzą jest zdecydowa-



Rys. 5. Przyrost biomasy grzybów w hodowlach – metoda dynamiczna
Fig. 5. Fungi growth rate on the vulcanizate samples – static method

nie mniejsza niż gumy zawierającej kredę, niezależnie od rodzaju zespołu sieciującego. Bombardowanie powierzchni tych próbek wysokoenergetyczną wiązką jonów powoduje ponad dwukrotny wzrost ich wytrzymałości na rozciąganie, niezależnie od rodzaju jonu i wielkości dawki. Świadczy to o istotnej roli jaką odgrywa „dosieciowanie” warstwy wierzchniej z punktu widzenia wytrzymałości mechanicznej materiału.

3. Udział składowej polarnej w całkowitej swobodnej energii powierzchniowej gumy z kauczuku naturalnego jest bardzo niewielki, przy czym nieco wyższe jej wartości wykazują wulkanizaty sieciowane nadtlakiem dikumylu. Dodatek kredy podwyższa wartość składowej polarnej energii powierzchniowej.

4. Bombardowanie jonowe prowadzi we wszystkich przypadkach do około dwukrotnego zmniejszenia wartości całkowitej swobodnej energii powierzchniowej, a jednocześnie powoduje wyraźny wzrost wielkości składowej polarnej energii powierzchniowej badanych wulkanizatów.

5. Zarówno niemodyfikowane, jak i po bombardowaniu jonami próbki kauczuku naturalnego usieciowanego nadtlakiem wykazują pewne działanie bakteriobójcze względem bakterii Gram+. Największy potencjał antibakteryjny przejawiają jony He^+ zastosowane w wysokiej dawce, rzędu $1 \cdot 10^{16}/\text{cm}^2$.

6. Wulkanizaty kauczuku naturalnego zawierające kredę są w znacznym stopniu porastane przez grzyby. Bombardowanie jonami powoduje dodatkowe obniżenie odporności ich powierzchni na działanie mikroorganizmów.

7. Wulkanizaty kauczuku naturalnego napełnione sadzą nie są wykorzystywane przez grzyby jako pożywka. Bombardowanie gumy zawierającej sadzę jonami Ar^+ (niezależnie od dawki) oraz He^+ (w dawce $1 \cdot 10^{16}$

cm^{-2}) prowadzi do wyraźnego obniżenia odporności materiału na działanie grzybów.

8. Rodzaj zastosowanego jonu ma istotne znaczenie na ujawniające się na pożywce gatunki grzybów. W przypadku próbek bombardowanych helem w hodowli rozwija się głównie *Trichoderma viride*, w przypadku argonu – *Aspergillus niger*.

9. Badane wulkanizaty nie wykazują właściwości grzybobójczych. Bombardowanie jonowe nie wpływa w sposób znaczący na ilość grzybni tworzącej się na ich powierzchni.

10. Następnym etapem badań będzie sprawdzenie wpływu bombardowania jonowego za pomocą wysokoenergetycznej wiązki jonów pierwiastków o sprawdzonym działaniu antyseptycznym, takich jak fluor czy srebro, na odporność mikrobiologiczną wulkanizatów kauczuku naturalnego.

Literatura

1. Kondyurin A., Bilek M.: „Ion Beam Treatment of Polymers. Application Aspects from Medicine to Space”, Elsevier, Oxford-Amsterdam 2008.
2. Pieczyńska D., Ostaszewska U., Bieliński D.M., Jagielski J., *Polimery* 2011, **56**, 439-451.
3. Ostaszewska U., Pieczyńska D., Bieliński D. M., *Polimery* 2012, **57**, 124-134.
4. Dong H., Bell T., *Surf. Coat. Technol.* 1999, **111**, 29-40.
5. Zyska B., Żakowska Z.: „Mikrobiologia materiałów”, Wyd. Politechniki Łódzkiej, Łódź 2005.
6. Owens D.K., Wendt R.C., *J. Appl. Polym. Sci.* 1969, **13**, 1741-1747.
7. Bieliński D.M., *Przemysł Chem.* 2012, **91**, 1492-1497.
8. Bieliński D.M., Pieczyńska D., Ostaszewska U., Jagielski J., *Nucl. Instr. Meth. B* 2012, **282**, 141-144.