

Е. Н. Моргулец, аспирант; Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор;
И. А. Гончарова, ст. науч. сотрудник Института микробиологии НАН Беларуси

ВЛИЯНИЕ ОРГАНОРАСТВОРИМЫХ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ, ПИГМЕНТОВ И НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ФУНГИТОКСИЧНОСТЬ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

The influence of binders, pigments and fillers on fungitoxicity of coating has been studied. It is established, that the investigated binders have no ability to inhibit fungi growth completely. Introduction of pigments and fillers in a composition on the base of natural drying oil improves biostability of coatings. Postchlorinated polyvinyl chloride, Laroflex, AcroChim, NC-218 and PPh-283 mixed with all of researched pigments and fillers have not shown fungitoxic properties. Pigmentation of alkyd resins PPh-060 and GPh-01 has been determined to change bioresistance of coatings insignificantly.

Введение. Плесневые поражения лакокрасочных покрытий – одна из часто встречающихся проблем строителей, служб жилищно-коммунального хозяйства, а также жильцов новостроек и старых квартир. Для борьбы с плесневыми повреждениями, кроме устранения причины появления плесневых грибов, целесообразно использовать фунгицидные лакокрасочные материалы. На рынке представлен широкий ассортимент различных антисептиков, пропиток, грунтовок и красок с биоцидными добавками отечественных и зарубежных производителей. К сожалению, имеющаяся продукция зачастую не обладает заявленными свойствами. Кроме того, в последнее время наблюдается тенденция ужесточения экологических и медицинских требований к лакокрасочной промышленности и индустрии биоцидов. Это привело к тому, что использование многих высокоэффективных препаратов в составе лакокрасочных материалов ограничено или запрещено. В настоящее время разработка лакокрасочных материалов с биоцидными свойствами осуществляется по нескольким направлениям. Одно из них – разработка новых активных веществ, хотя этот путь весьма дорогостоящий, так как только стоимость регистрации пленочных биоцидов составляет порядка 3–4 млн. евро. Другой путь (инновационный) – обеспечение защитного механизма для активного вещества, например, адсорбцией на цеолитовом и кремниевом носителях [1]. Наконец, можно увеличить фунгитоксичность пленки за счет правильного подбора компонентов лакокрасочного материала. Это позволит не прибегать или свести к минимуму использование фунгицидов.

Основная часть. Цель данной работы состояла в изучении влияния связующих, пигментов и наполнителей на стойкость лакокрасочного покрытия по отношению к плесневым грибам. Критерием биостойкости служила фунгитоксичность.

Выбор пленкообразователей был обусловлен, с одной стороны, их химическим строени-

ем, с другой – физическими свойствами как в неотвержденном, так и в отвержденном состоянии (набухаемость, влагоемкость, твердость, гладкость поверхности, пористость и др.). Повышенная скорость высыхания пленкообразующего вещества играет положительную роль в обеспечении биостойкости защитного покрытия. Чем меньше поглощается влаги при отверждении, тем меньше в дальнейшем вероятность роста плесневых грибов. Увеличению грибоустойчивости способствует использование пленкообразующих веществ, дающих гладкие, ровные, блестящие пленки, поверхность которых труднее загрязняется в связи с отсутствием неровностей и шероховатостей [2]. Такие пленки получают при использовании лакокрасочных композиций на основе полуфабрикатных смол НЦ-218, ПФ-060, ГФ-01, ПФ-283, олифа оксоль марки ПВ, Ларофлекс, ПСХ-ЛС, АкроХим.

НЦ-218 содержит коллоксилин, алкидную смолу, фосфатный пластификатор и нежелатицизирующий пластификатор.

ПФ-060 – раствор в летучих органических растворителях пентафталевой смолы, модифицированной соевым маслом.

ГФ-01 – раствор глифталевой смолы на основе высыхающих растительных масел в летучих органических растворителях.

ПФ-283 – раствор в летучих органических растворителях пентафталевой смолы, модифицированной канифолью.

Олифа оксоль марки ПВ представляет собой раствор оксидированного растительного масла и сиккативов в уайт-спирите.

Ларофлекс – сополимер, содержащий 75% винилхлорида, 25% винилизобутилового эфира и около 44% хлора.

ПСХ-ЛС – дополнительно хлорированный поливинилхлорид, содержание хлора 64%.

АкроХим – 50%-ный раствор стирол-акрилового сополимера в смеси уайт-спирита и бутилацетата.

В качестве объектов исследования выступали модельные системы, содержащие 3 мас. ч. связующего и 1 мас. ч. пигмента, а также в качестве контроля – пленкообразователи без пигмента.

Образцы готовили путем диспергирования пигмента в пленкообразователе. Полученную смесь наносили на полимерную подложку (для избежания влияния окрашенной поверхности на фунгитоксичность покрытия), сушили при 20°C до образования пленки.

Для определения фунгитоксичности лакокрасочных покрытий использовали экспресс-метод «агаровая сетка», разработанный в Институте микробиологии НАН Беларуси [3]. Критерием оценки служила лаг-фаза гриба (время от постановки опыта до начала активного роста) на покрытии в присутствии источника питания. В качестве тест-культуры использовали *Aspergillus niger*, у которого массовое прорастание спор в благоприятных условиях наблюдалось уже через 1 сут.

Изучение влияния пленкообразователей на рост *A. niger* показало, что полуфабрикатные смолы НЦ-218, ПФ-060, ГФ-01, олифа незначительно тормозили прорастание грибных спор, остальные были практически индифферентны по отношению к плесневым грибам (рис. 1).

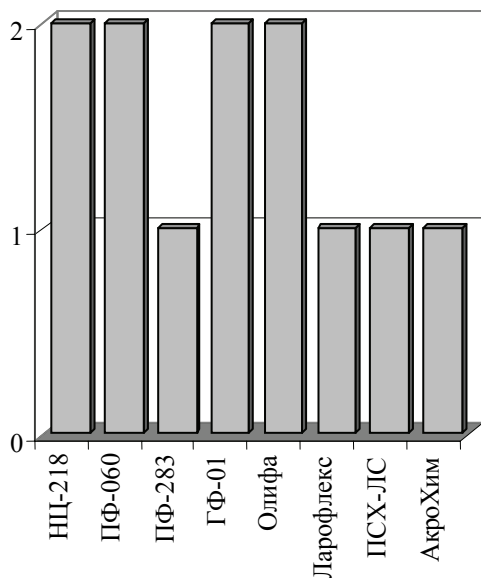


Рис. 1. Лаг-фаза (сут) гриба *A. niger* на пленках связующих

При модификации полимерных смол растительными маслами улучшаются технологические свойства получаемых при этом лаков и эмалей, но снижается грибостойкость защитных покрытий в связи со сравнительно невысокой стойкостью к плесневым грибам модифицирующих компонентов, что было отмечено в ходе проведения исследования.

Наличие пигментов, за исключением литопона, в композициях на основе олифы повысило биозащитные свойства покрытий. Введение охры в систему значительно увеличило фунгитоксичность покрытия, лаг-фаза тест-культуры составила 7 сут. В составах, содержащих сульфид цинка, красный и желтый железоксидные пигменты, задержка

прорастания спор была довольно значительной (5 сут). Меньше повлияли на биостойкость пленки диоксид титана и оксид цинка, лаг-фаза составила 4 суток.

Установлено [2], что канифоль обладает повышенной стойкостью к микробиологическим повреждениям, что связано с присутствием в ее составе терпенов, обладающих биоцидными свойствами. Однако, как показали проведенные исследования, при использовании канифоли в качестве модифицирующей добавки в алкидном лаке ПФ-283 биостойкость полимерной пленки снижается даже по сравнению с алкидным лаком, модифицированным менее биостойкими соевым маслом. Причиной этого явления может быть стимуляция роста микроорганизмов низкими концентрациями веществ с биоцидными свойствами, к которым и относятся терпены.

Существенное влияние на биостойкость лакокрасочных покрытий могут оказывать пигменты и наполнители [4]. Результаты испытаний на основе исследованных пленкообразователей с добавлением в соотношении 3 : 1 пигментов показали, что наибольшее влияние на фунгитоксичность покрытия оказало пигментирование олифы (табл. 1).

Введение исследуемых пигментов, за исключением оксида цинка, в композицию на основе смолы НЦ-218 ослабило биозащитные свойства покрытий. В композициях на основе нитроцеллюлозного лака со всеми пигментами задержка прорастания спор практически отсутствовала, через 2 сут на всех образцах, кроме системы, содержащей оксид цинка, начался активный рост гриба и спорообразование. В варианте с оксидом цинка наблюдалась иная картина: массовое прорастание спор наблюдалось уже через 2 сут, однако дальнейший рост гриба полностью ингибировался в течение всего периода проведения испытаний.

В покрытиях на основе алкидных смол со всеми пигментами полного подавления роста гриба не наблюдалось. Диоксид титана, оксид цинка и литопон ухудшили биозащитные свойства покрытий на основе ПФ-060 и ГФ-01, лаг-фаза тест-культуры составила 1 сут. Введение сульфида цинка, охры, железоксидных пигментов, свинцового крона в глифталевый пленкообразователь положительно сказалось на фунгитоксичности покрытия, лаг-фаза увеличилось с 2 до 3 сут. Наличие пигментов в композициях на основе смолы ПФ-283 не повлияло на токсичность покрытий по отношению к плесневым грибам.

Практически все исследуемые пигменты, за исключением оксида цинка, не оказали воздействия на фунгитоксичность покрытий на основе хлорсодержащих смол, лаг-фаза *A. niger* составила 1 сут. В покрытии на основе ПСХ-ЛС с оксидом цинка споры проросли через 1 сут и оставались в неизменном виде в течение всего

периода испытаний, на основе Ларофлекса с оксидом цинка споры проросли через 1 сут, а спорообразование началось лишь на 6 сут.

Пигменты не повлияли на биозащитные свойства покрытий на основе связующего АкроХим: ингибирование роста гриба не наблюдалось.

Известно [2, 4], что оксид цинка, сульфид цинка и литопон обладают биоцидными свойствами. В ходе проведения эксперимента покрытия, содержащие данные пигменты, не показали высоких биозащитных свойств. Однако при соотношении 3 мас. ч. пленкообразователя и 1 мас. ч. оксида цинка на покрытиях на основе смол ПСХ-ЛС, Ларофлекс и НЦ-218 наблюдалась задержка спорообразования.

Введение всех исследуемых наполнителей в композицию на основе нитроцеллюлозного лака снизило фунгитоксичность наполненного покрытия по сравнению с пленкой связующего, лаг-фаза сократилась с 2 до 1 сут (табл. 2).

Присутствие наполнителей в композициях на основе алкидных смол практически не изменило фунгитоксичности покрытий. Тальк, слюда и каолин незначительно увеличили лаг-фазу гриба на покрытиях на основе ПФ-060 с 2 до 3 сут.

Значительное ингибирование роста гриба покрытию обеспечило введение барита в композицию на основе олифы, лаг-фаза составила 7 сут. Тальк и омиокарб повысили фунгитоксичность покрытия на основе олифы, лак-фаза увеличилась с 2 до 6 сут. Введение слюды, каолина и мела незначительно отразилось на биозащитных свойствах пленок, лаг-фаза составила 3–4 сут.

Не изменилась токсичность по отношению к плесневым грибам наполненных пленок на основе хлорсодержащих смол и стирол-акрилового сополимера по сравнению с ненаполненными.

Наибольшую фунгитоксичность среди исследуемых модельных систем показали покрытия на основе олифы с охрой и баритом. На рис. 2 представлены зависимости лаг-фазы гриба от содержания пигмента и наполнителя в композиции.

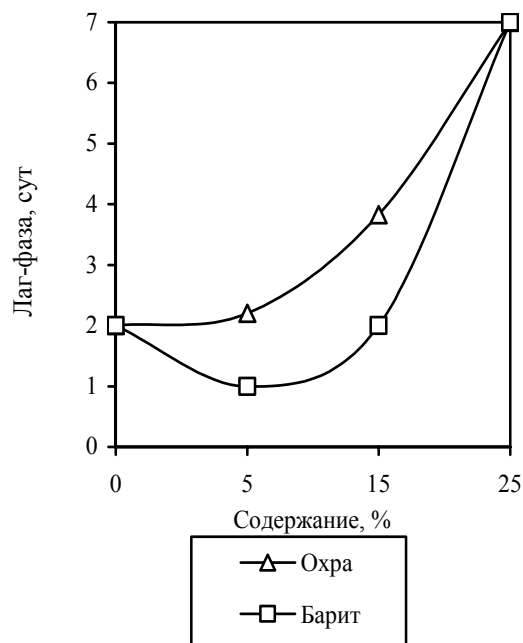


Рис. 2. Влияние содержания охры и барита на фунгитоксичность покрытия на основе натуральной олифы

Увеличение количества охры в композиции постепенно повышает биостойкость покрытия. При 5–15%-ном содержании барита в лакокрасочном составе биозащитные свойства покрытия снижаются, однако при дальнейшем увеличении концентрации наполнителя токсичность пленки по отношению к плесневым грибам повышается.

Максимальное ингибирование роста гриба (7 сут) на покрытиях достигается при наличии охры и барита в количестве 25%.

Таблица 1

Длительность лаг-фазы (сут) *A. niger* на покрытиях, содержащих пигменты

Пленкообразователь	Диоксид титана	Оксид цинка	Сульфид цинка	Литопон	Охра	Железо-оксидный желтый	Железо-оксидный красный	Крон свинцовый желтый
НЦ-218	1	7	1	1	1	1	1	1
ПФ-060	1	1	2	1	3	2	2	2
ПФ-283	1	1	1	1	1	1	1	1
ГФ-01	1	1	3	1	3	3	3	3
Олифа	4	4	5	2	7	5	5	3
Ларофлекс	1	5	1	1	1	1	1	1
ПСХ-ЛС	1	7	1	1	1	1	1	1
АкроХим	1	1	1	1	1	1	1	1

Длительность лаг-фазы (сут) *A. niger* на покрытиях, содержащих наполнитель

Пленко-образователь	Тальк	Слюда	Каолин	Мел	Барит	Омиокарб
НЦ-218	1	1	1	1	1	1
ПФ-060	3	3	3	2	2	2
ПФ-283	1	1	1	1	1	1
ГФ-01	2	2	2	2	2	2
Олифа	6	3	4	4	7	6
Ларофлекс	1	1	1	1	1	1
ПСХ-ЛС	1	2	1	1	1	1
АкроХим	1	1	1	1	1	1

Заключение. Таким образом, проведенные исследования показали, что связующие НЦ-218, ПФ-060, ПФ-283, ГФ-01, олифа оксоль марки ПВ, Ларофлекс, ПСХ-ЛС, АкроХим не обладают способностью полностью ингибировать рост плесневых грибов.

Введение пигментов и наполнителей в композицию на основе олифы оксоль марки ПВ повышает биозащитные свойства покрытий. Содержание охры и барита в лакокрасочной композиции в количестве 25% максимально ингибирует рост *A. niger* на покрытии.

Хлорсодержащие смолы, а также смолы АкроХим, НЦ-218 и ПФ-283 со всеми исследуемыми пигментами и наполнителями не показали фунгитоксичных свойств. Пигментирование алкидных смол ПФ-060 и ГФ-01 незначительно варьировало биостойкость покрытий.

Литература

1. Вундер, Т. Пленочные биоциды для фасадных покрытий: новые решения на базе известных активных веществ / Т. Вундер // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. – № 4. – С. 16–24.
2. Ильичев, В. Д. Экологические основы защиты от биоповреждений / В. Д. Ильичев, М. В. Горленко. – М.: Наука, 1985. – 264 с.
3. Гончарова, И. А. Экспресс-оценка эффективности защиты материалов от плесневых грибов / И. А. Гончарова, А. Г. Мицкевич, Н. М. Ровбель // Успехи медицинской микологии: материалы III Всерос. конгресса по медицинской микологии, Москва, 24–25 марта 2005 г.: в 7 т. / Нац. акад. микологии. – Москва, 2005. – Т. 5. – С. 61–63.
4. Стойе, Д. Краски, покрытия и растворители / Д. Стойе, В. Фрейтаг. – СПб.: Профессия, 2007. – 528 с.