

УДК 691.1

ВЛИЯНИЕ ПЛЕСНЕВЫХ ГРИБОВ НА ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ

Е.Н. Сабадаха¹, канд. техн. наук, А.Л. Егорова¹, канд. техн. наук, И.А. Гончарова², канд. биолог. наук

¹Белорусский государственный технологический университет

(г. Минск, 220006, Беларусь; e-mail: elenasabadaha@mail.ru)

²БелНИИДАД (г. Минск, 220002, Беларусь)

Статья поступила 21.09.2018

DOI: 10.31044/1813-7008-2019-0-2-38-43

Изучены процессы, происходящие в акриловой, стирол-акриловой и винилацетат-этиленовой пленках при воздействии метаболитов плесневых грибов. Показано, что в фазе активного роста и развития плесневых грибов, которая характеризуется максимальным выделением органических кислот и ферментов, в полимерных пленках происходят процессы структурирования. С увеличением времени воздействия микроорганизмов физико-механические характеристики пленок постепенно ухудшаются.

Ключевые слова: *пленка, повреждение, плесневые грибы, акриловый полимер, стирол-акриловый полимер, винилацетат-этиленовый полимер*

Водные дисперсии полимеров в последние годы находят все большее применение в производстве декоративно-отделочных материалов. Многие виды клеев, пропиток, лакокрасочных материалов изготавливают на основе водных дисперсий полимеров. Акриловый, стирол-акриловый, винилацетат-этиленовый сополимеры наиболее часто используют в водных дисперсиях. При эксплуатации в естественных условиях практически все отделочные материалы могут подвергаться микробиологическому повреждению, которое, как правило, сочетается с повреждающим действием физических и химических внешних факторов (солнечная радиация, повышенная влажность, температура и т.д.), вызывающих старение материалов. Старение материалов способствует развитию биоповреждений. Анализ литературных данных показал, что биоповреждение плесневыми грибами происходит, главным образом, в результате воздействия продуктов их жизнедеятельности: органических кислот и ферментов — химически агрессивных сред [1—3].

Воздействие агрессивной среды на полимер может проявляться в изменении его

структуры и свойств без нарушения целостности материала либо сопровождаться разрушением (растрескиванием, отслаиванием и т.д.). Сопrotивляемость полимеров агрессивными воздействиям характеризуется показателями двух типов: изменением свойств полимера после воздействия агрессивной среды и показателями системы полимер—среда, такими как проницаемость, влагопоглощение, набухание и т.д. [4].

Основная цель данной работы — изучение характера разрушения полимерных пленок (акриловой, стирол-акриловой, винилацетат-этиленовой), полученных из водных дисперсий, после воздействия метаболитов плесневых грибов.

Для исследования процессов, происходящих после воздействия микроорганизмов, измеряли предел прочности при растяжении и относительное удлинение, так как их изменение является следствием межмолекулярного взаимодействия макромолекул полимера [5].

Из показателей типа полимер—среда определяли изменение влагопоглощения полимерных пленок после воздействия микроор-

ганизмов, так как одним из главных факторов, определяющих развитие микроскопических грибов, является влагосодержание материала, которое обеспечивает гриб питательными веществами.

Объекты и методы исследования

Испытаниям проводили на свободных пленках, полученных нанесением водных дисперсий полимеров аппликатором на фторопласт.

Свободные пленки связующих подвергали воздействию плесневых грибов по экспресс-методике «агаровая сетка» с использованием грибов *Aspergillus niger*, *Penicillium Funiculosum*, *Alternaria Alternate*, *Trichoderma viride* [6]. Сущность метода заключалась в том, что на поверхность испытуемых образцов, помещенных в чашки Петри с увлажненными бумажными фильтрами, наносили небольшое количество агаризованной питательной среды со спорами. Чашки Петри с образцами, инокулированными спорами тест-культур, инкубировали в термостате при 25 °С и влажности, близкой к 100%.

Старение органических покрытий является результатом одновременного воздействия различных факторов: света, температуры, кислорода воздуха, химически агрессивных сред и т.д. В условиях эксплуатации весьма трудно установить влияние отдельных факторов на процесс разрушения пленок [7]. Поэтому изучение старения полимеров проводили в определенных условиях и исследовали процессы, происходящие под действием отдельных факторов: параллельно, в одних и тех же условиях, выдерживали сами пленки, пленки с агаризованной средой без инокулята, пленки со средой и плесневыми грибами. У испытуемых в параллельных условиях пленок изменение физико-механических показателей оставалось в рамках погрешности измерений.

Каждые 7 сут образцы снимали, очищали от агаризованной среды и плесневых грибов и испытывали. Спустя первые 7 сут на 90% поверхности испытуемых пленок с плесневыми грибами невооруженным глазом был отчетливо виден развитый мицелий и спороношение.

При исследовании процессов, происходящих в полимерной пленке после агрессивного воздействия продуктов жизнедеятельности плесневых грибов, измеряли прочность при разрыве и относительное удлинение свободной пленки в соответствии с ГОСТ 14236.

Для определения степени сшивания или деструкции полимеров после воздействия плесневых грибов определяли золь-гель-фракцию. Метод заключался в количественном определении золь-фракции, не связанной в трехмерную полимерную сетку (гель-фракция) [8].

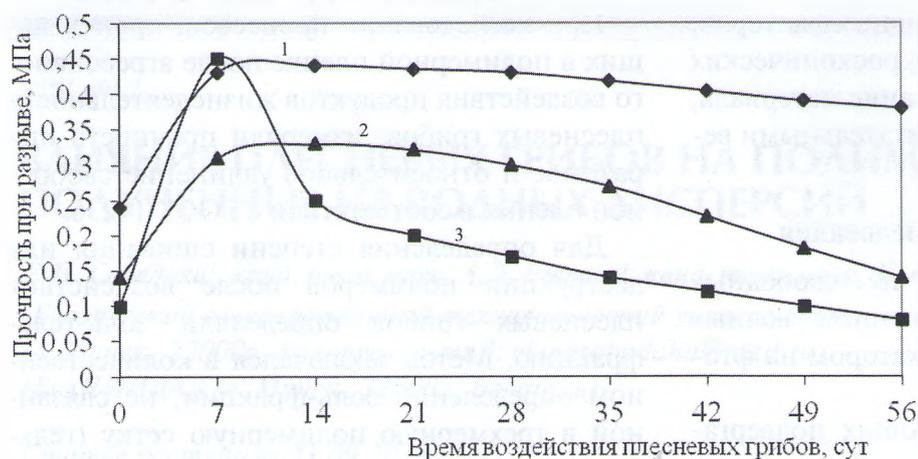
Структуры акрилового, стирол-акрилового и винилацетат-этиленового полимеров исследовали на спектрометре FI-IR (ИК-Фурье спектрометр фирмы Thermo Nicolet, США) в области длин волн 700–3600 см⁻¹. Оценивали спектры поглощения групп, присутствующих в молекуле.

Влагопоглощение пленок определяли по ГОСТ 21513.

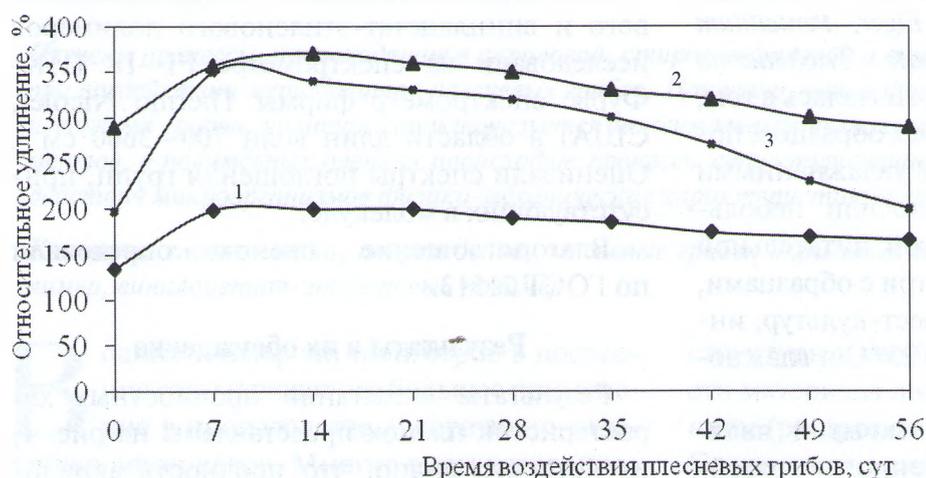
Результаты и их обсуждение

Результаты испытаний прочностных характеристик пленок представлены на рис. 1, из которого видно, что прочность акриловой пленки (получена на основе дисперсии Axilat D2600) при разрыве увеличилась в 1,8 раз, а относительное удлинение снизилось в 1,4 раза спустя 7 сут воздействия плесневых грибов. При дальнейшем воздействии микроорганизмов прочность пленки постепенно снижалась, относительное удлинение менялось в рамках погрешности измерений. Полученные данные свидетельствуют о том, что при воздействии плесневых грибов, вероятно, произошла сшивка полимера, следствием которой стало увеличение прочности при разрыве и снижение относительного удлинения. Это предположение подтвердили проведенные испытания по определению золь-гель-фракций через 7, 14 и 56 сут испытаний (таблица).

Результаты испытаний показали, что при воздействии продуктов жизнедеятельности плесневых грибов на акриловую пленку в первые 7 сут возросло содержание гель-фракции, при дальнейшем воздействии неблагопри-



а



б

Рис. 1. Изменение прочностных характеристик акриловой (1), винилацетат-этиленовой (2) и стирол-акриловой пленок (3) при воздействии плесневых грибов: а — зависимость прочности при растяжении пленок от времени воздействия плесневых грибов; б — зависимость относительного удлинения пленок от времени воздействия плесневых грибов

Гель-фракция пленок

Полимер	Время воздействия плесневых грибов, сут	Гель, %
Акриловый	0	70,29
	7	80,12
	14	74,71
	56	72,14
Стирол-акриловый	0	0
	7	71,12
	14	0
	56	0
Винилацетат-этиленовый	0	0
	7	72,98
	14	69,74
	56	1,13

ятных факторов ее содержание постепенно снижалось, причем максимальные изменения произошли в первые 7 сут.

Прочность стирол-акриловой пленки (получена на основе дисперсии Примал СМ 219N) при разрыве увеличилась в 4,5 раза, относительное удлинение снизилось в 1,5 раза после 7 сут воздействия (см. рис. 1). После следующих 7 сут испытаний физико-механические характеристики пленки резко ухудшились и продолжили постепенно снижаться при воздействии плесневых грибов.

Испытания по установлению содержания гелевой фракции, представленные в таблице, показали, что при первоначальном ее отсутствии через 7 сут воздействия плесневых грибов ее содержание увеличилось до 70%, затем снова снизилось до 0.

Как и в двух предыдущих случаях, прочность при разрыве пленки на основе винилацетат-этиленового полимера увеличилась в 2 раза, а относительное удлинение снизилось в 1,4 раза в первые 7 сут проведения испытаний (см. рис. 1). При дальнейшем воздействии микроорганизмов физико-механические характеристики постепенно ухудшались. Содержание гелевой фракции возросло до 73% в первые 7 сут, затем постепенно снижалось (см. таблицу).

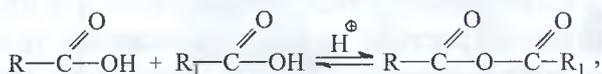
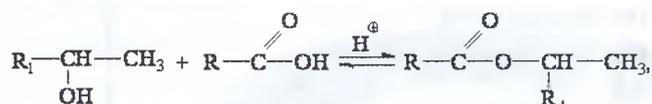
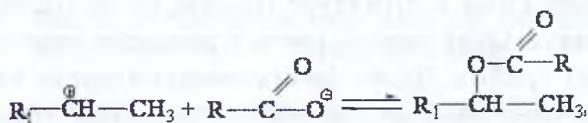
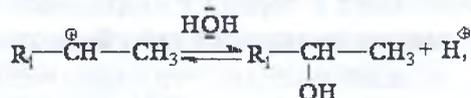
Полученные результаты свидетельствовали о том, что во всех пленках в первые 7 сут произошло образование новых химических связей, которые при дальнейшем воздействии плесневых грибов разрушались.

Проведенные ИК-спектроскопические исследования акриловой и винил-ацетат-эти-

леновой пленок без воздействия плесневых грибов и после 7 сут испытаний, представленные на рис. 2, не показали значительных изменений. Одним из вариантов обрыва цепи при образовании полимера по радикальному механизму является диспропорционирование [9], следовательно, в макромолекуле должны присутствовать двойные связи, что подтверждается полосой поглощения 1970 см^{-1} в обоих спектрах. Полоса поглощения в спектре акриловой пленки 2060 см^{-1} показывает наличие связи $-\text{C}\equiv\text{C}-$, а 3200 см^{-1} — связи $-\text{CONH}_2$.

Присутствие полос поглощения $1770-1800\text{ см}^{-1}$ в спектре винилацетат-этиленовой пленки характеризует наличие $-\text{C}=\text{O}$ связи, полосы поглощения 2060 см^{-1} — связи $-\text{C}\equiv\text{C}-$, 2300 см^{-1} — связи $-\text{NH}_2$, что свидетельствует о наличии аналогичных акриловому пленкообразователю функциональных групп.

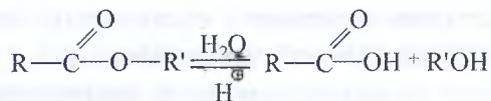
Таким образом, процессы структурирования и деструкции акриловой и винилацетат-этиленовой пленок могли явиться результатом следующих химических реакций, происходящих в условиях кислотного катализа:



где $\text{R}-\text{COOH}$ — органические кислоты, выделяемые плесневыми грибами; R_1, R_2 — радикалы макромолекулы, образовавшейся после отверждения пленки.

ИК-спектры, снятые со стирол-акриловой пленки без воздействия плесневых грибов, а также спустя 7 и 14 сут воздействия, представлены на рис. 3. Анализ ИК-спектров показал, что после 7 сут воздействия плесневых грибов (рис 3, б) отсутствовали полосы

поглощения с интенсивностью: $3024, 3057$ и 3080 см^{-1} , которые показывали наличие связи $-\text{CONH}-$; 1600 см^{-1} — связи $>\text{C}=\text{C}<$; 1870 см^{-1} — сложного эфира. После 14 сут проведения испытаний (см. рис 3, в) полосы появлялись, из чего следует, что в пленке постоянно происходили разрыв старых и образование новых химических связей.



Таким образом, характер реакций структурирования и деструкции при воздействии плесневых грибов на стирол-акриловый пленкообразователь такой же, как у акрилового и винилацетат-этиленового. Кроме того, в стирол-акрилате присутствовала сложноэфирная связь, которая подвергалась гидролизу в условиях кислой среды:

Данные, отражающие кинетику влагопоглощения после воздействия метаболитов плесневых грибов, представлены на рис. 4.

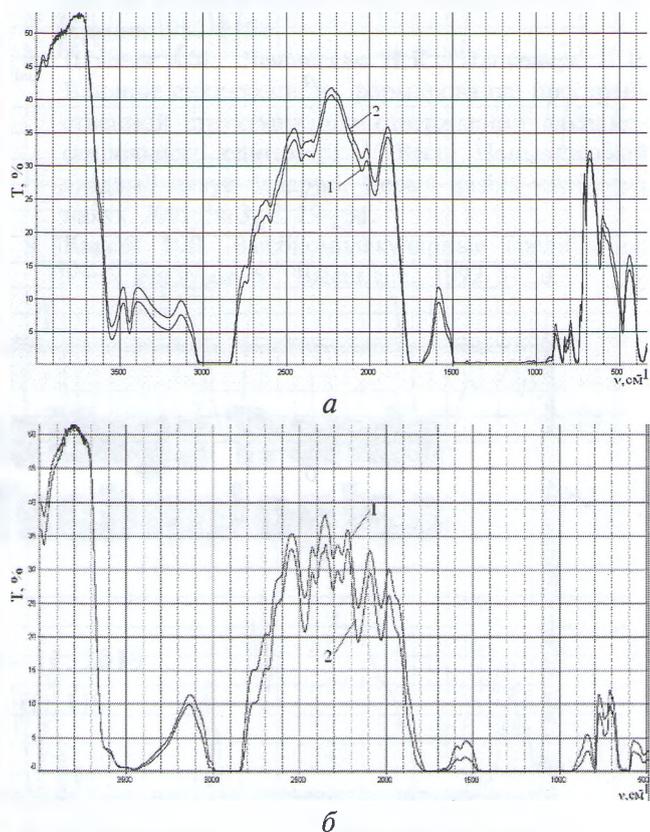


Рис. 2. Инфракрасные спектры акриловой (а) и винилацетат-этиленовой пленок (б): 1 — без воздействия плесневых грибов; 2 — после 7 сут воздействия плесневых грибов

Наибольшее влагопоглощение как исходной пленки, так и пленки после воздействия продуктов жизнедеятельности плесневых грибов было отмечено у винилацетат-этиленового полимера. Максимальное изменение влагопоглощающей способности (увеличение в 1,5 раза) происходило в первые 7 сут. Аналогичная ситуация была отмечена для пленки на основе стирол-акрилового связующего, влагопоглощение которой увеличилось в 1,3 раза. У пленки на основе акрилатов влагопоглощающая способность снизилась в 1,2 раза.

При набухании полимера проявляются одновременно две стороны воздействия физи-

чески агрессивной среды: уменьшение прочности и долговечности, облегчение растрескивания вследствие уменьшения межмолекулярных взаимодействий; благоприятное влияние на прочностные свойства вследствие более равномерного распределения напряжений, увеличения гибкости цепных молекул.

В адгезированных пленках при одновременном воздействии внутренних напряжений и агрессивной среды второй эффект не реализуется и проявляется только неблагоприятное влияние среды [4]. Особенностью пленок, адгезионно связанных с подложкой, является легкость образования в них внутренних напряжений при отверждении. Структурирование адгезированного полимера под воздействием продуктов жизнедеятельности плесневых грибов увеличивает количество центров образования внутренних напряжений, действие которых усугубляется кислородом, влагой и водой, что приводит к появлению трещин и потере адгезии.

Исследования [1, 2], в результате которых было установлено, что максимальное выделение плесневыми грибами органических кислот происходит в период их активного роста и развития, коррелируют с полученными данными, показывающими, что максимальные изменения в структуре пленок происходили в начальный период роста и развития плесневых грибов. Далее физико-механические характеристики пленкообразующих постепенно ухудшаются.

Выводы

Таким образом, было установлено, что при активном росте и развитии плесневых грибов в полимерной пленке на начальном этапе происходят реакции структурирования по двойным связям пленкообразующего, далее полимер деструктурирует, что приводит к ухудшению физико-механических свойств пленки. Сшивание стирол-акрилата и винилацетат-этилена привело к увеличению влагопоглощающей способности, что также снижает прочность и долговечность пленки, облегчает растрескивание вследствие уменьшения межмолекулярных взаимодействий.

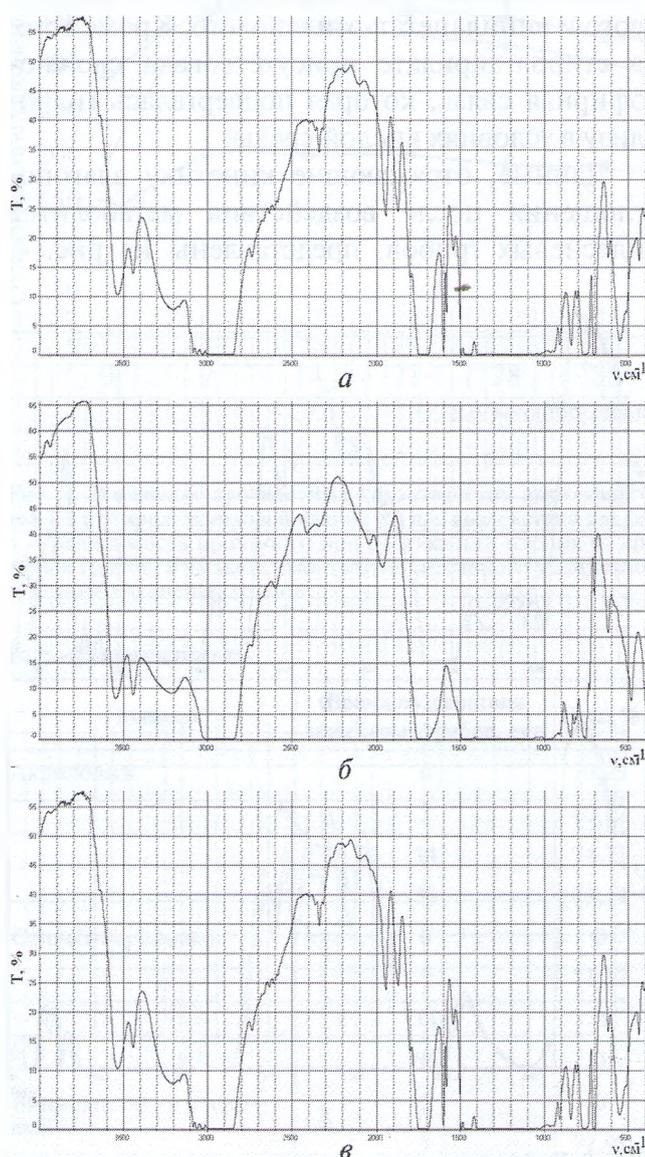


Рис. 3. ИК-спектры стирол-акриловой пленки без воздействия плесневых грибов (а) и после воздействия плесневых грибов в течение 7 (б) и 14 сут (в)

Наибольшей грибостойкостью обладала пленка на основе акрилового полимера. Изменение физико-механических характеристик происходило в меньшей степени по сравнению с пленками на основе стирол-акрилата и винилацетат-этилена. Следует отметить, что степень изменения физико-механических характеристик полимера зависит от места, условий применения, поскольку видовой состав грибов, поражающих покрытие, специфичен и будет сочетаться с повреждающим действием внешних факторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пехташева Е.Л., Неверов А.Н., Заиков Г.Е. и др. Биоповреждения и защита синтетических полимерных материалов // Вестник Казанского технологического ун-та. 2012. Т. 15. № 10. С. 166—173.
2. 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.
3. Фрессель Ф. Ремонт влажных и поврежденных солями строительных сооружений. М.: Пэйнт-Медиа, 2006. 320 с.
4. Зуев Ю.С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. М.: Химия, 1972. 229 с.

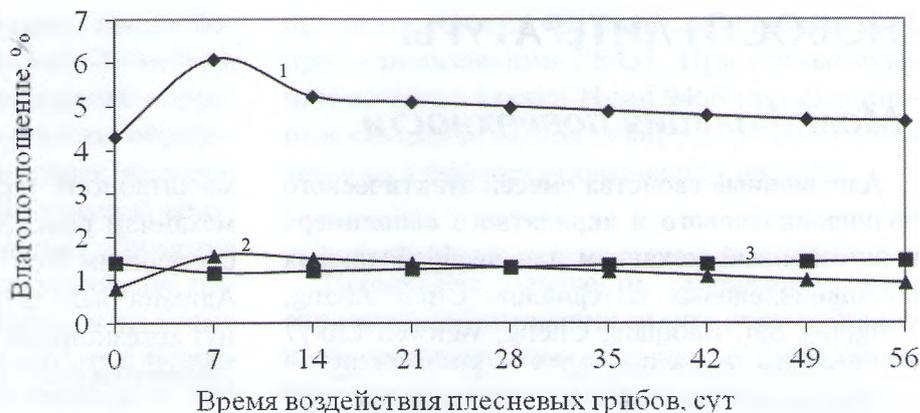


Рис. 4. Кинетика влагопоглощения полимерных пленок при воздействии плесневых грибов: 1 — винилацетат-этиленовая пленка; 2 — стирол-акриловая пленка; 3 — акриловая пленка

5. Воробьева Г.Я. Химическая стойкость полимерных материалов. М.: Химия, 1981. 296 с.
6. Гончарова И.А., Мишкевич А.Г., Ровбель Н.М. Экспресс-оценка эффективности защиты материалов от плесневых грибов // Успехи медицинской микологии: Материалы III Всероссийского конгресса по медицинской микологии, 24—25 марта. М.: Национальная академия микологии, 2005. Т. 5. С. 61—63.
7. Карякина М.И. Физико-химические основы процессов формирования и старения покрытий. М.: Химия, 1980. 216 с.
8. Шугова А.Л., Лещинская И.К., Прокопчук Н.Р. Влияние сиккативов на формирование пространственной структуры при отверждении алкидно-стирольного олигомера // Весці Нацыянальнай акадэміі навук беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук. 2011. № 3. С. 29—34.
9. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения: Учеб. для вузов. М.: Высш. шк., 1992. 512 с.



Coatings Trends & Technologies

September 10—11, 2019
Rosemont, IL, US

<https://www.iiv2019.com/>