

УДК 667.64:620.193.82

Е. Н. Сабадаха, мл. науч. сотрудник (БГТУ);

Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор (БГТУ);

И. А. Гончарова, ст. науч. сотрудник (Институт микробиологии НАН Беларуси)

ВЛИЯНИЕ МЕТАБОЛИТОВ ГРИБОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

В работе изучено влияние метаболитов плесневых грибов на физико-механические свойства лакокрасочных покрытий и пленкообразователей, имеющих одинаковую оценку степени грибостойчивости. Установлено, что при воздействии на лакокрасочные покрытия плесневых грибов сначала происходит структурирование, а затем деструкция пленкообразующих, что приводит к снижению физико-механических характеристик покрытия. Среди исследуемых связующих акриловый пленкообразователь оказался наиболее стойким к воздействию плесневых грибов.

The influence of fungus metabolites on physic-mechanical characteristics of coatings and binders, having a same funginertness estimation degree has been studied. It is established when fungus attack on the coating the structuring of the binder has occurred at first then the binder are degrading, bringing reduction of the physic-mechanical features of the coating. The most resistant to fungus influence among investigated binder is acrylic, which physic-mechanical characteristics are least impaired.

Введение. В последнее время водно-дисперсионные лакокрасочные материалы, производство которых не связано с использованием токсичных и пожароопасных веществ, широко применяются в строительстве для наружной и внутренней отделки. При эксплуатации в естественных условиях лакокрасочные покрытия могут подвергаться плесневому поражению, которое, как правило, сочетается с повреждающим действием физических и химических внешних факторов (солнечная радиация, повышенная влажность, температура и т. д.). Растрескивание и отслаивание лакокрасочных защитных покрытий, шелушение и появление бугристости, образование пятен и сквозных точечных отверстий – характерные признаки и проявление разрушительной деятельности биологических агентов, усиливаемой неблагоприятными внешними воздействиями.

Успешное применение различных методов защиты материалов от разрушения плесневыми грибами требует глубокого знания биохимических и химических взаимодействий в системе

плесневой ← лакокрасочное
гриб → покрытие

Подробному изучению, следовательно, должны быть подвергнуты следующие взаимосвязи: биохимические механизмы разрушающего действия плесневых грибов на материал и изменение физико-механических и технологических свойств лакокрасочного покрытия.

Основная часть. Цель работы – изучить разрушающее действие плесневых грибов на физико-механические свойства лакокрасочных покрытий.

Биохимические механизмы действия плесневых грибов изучены. Известно, что биоповреждение лакокрасочных покрытий плесне-

выми грибами происходит за счет механического разрушения разрастающимся мицелием, но главным образом в результате воздействия органических кислот и ферментов. Установлено, что в процессе биodeградации ряда материалов (лакокрасочных покрытий, поливинилхлорида, фенопласта, полистирола и других) грибы выделяют в большом количестве такие органические кислоты, как лимонную, винную, фумаровую, пировиноградную, глюконовую, уксусную, щавелевую, молочную, яблочную, янтарную, итаконовую, койевую. Важным фактором биоповреждений являются также выделяемые грибами ферменты. При этом разрушение материалов наступает в результате различных реакций – окисления, восстановления, декарбоксилирования, этерификации, гидролиза, и др. В мицелиальных грибах найдены ферменты, относящиеся ко всем шести классам, однако особенно активное разрушающее действие на большинство материалов оказывают оксидоредуктазы и гидролазы [1].

В качестве объектов исследования выступали водно-дисперсионные лакокрасочные материалы (ВД-ЛКМ) на основе наиболее распространенных пленкообразующих: акриловой, стирол-акриловой и винил-ацетат-этиленовой водных дисперсий. Рецептуры исследуемых составов представлены в табл. 1. Композиции отличались типом пленкообразователя и загустителя. Акриловые загустители менее подвержены биоповреждению по сравнению с целлюлозными, но они активны в диапазоне pH = 8,0–9,0, тогда как винил-ацетат-этиленовая дисперсия стабильна при pH = 4,0–5,5, поэтому в данном ЛКМ использовался целлюлозный загуститель. Все остальные компоненты (пигмент, наполнитель, диспергатор, пеногаситель) и их количества были одинаковы во всех композициях.

Таблица 1

Рецептуры лакокрасочных материалов (на 100 мас. %)

Компонент	ЛКМ на основе акриловой дисперсии	ЛКМ на основе стирол-акриловой дисперсии	ЛКМ на основе винил-ацетат-этилена
Диоксид титана	15	15	15
Наполнитель кальцит	20	20	20
Пенегаситель	0,6	0,6	0,6
Коалесцент	1	1	–
Дисперсия	20	20	20
Загуститель	акриловый 0,6	акриловый 0,9	целлюлозный 0,8
Вода	42,8	42,5	43,6

Технические характеристики лакокрасочных материалов и покрытий представлены в табл. 2.

Из данных таблицы видно, что технические характеристики лакокрасочных материалов и покрытий подобны. Лишь композиция на основе акрилата обладает лучшей водостойкостью, что объясняется сетчатой структурой пленкообразователя.

Пленкообразующие вещества часто определяют биостойкость лакокрасочных материалов и защитных покрытий на их основе. Решающим фактором здесь является, с одной стороны, химическое строение полимерного пленкообразователя и, с другой – его физические свойства как в неотвержденном, так и в отвержденном состоянии, поэтому оценивали грибоустойкость пигментированных и непигментированных пленок.

Полученные лакокрасочные покрытия, а также пленки дисперсий имели одинаковую оценку степени грибоустойчивости по методу «2» ГОСТ 9.050 (4 балла по шестибальной шкале ГОСТ 9.048 – невооруженным глазом видно развитие грибов, покрывающих менее 25% испытываемой поверхности).

Воздействие плесневых грибов – это, прежде всего, воздействие химически активной аг-

рессивной среды. Влияние агрессивных сред на наполненные пленки в значительной степени зависит от свойств пигментов и наполнителей. В лакокрасочном покрытии в большой степени подвергается разрушению пленкообразователь. При действии агрессивных сред на полимерные материалы макромолекулы могут претерпевать следующие превращения: уменьшение степени полимеризации в результате распада основной цепи макромолекул в полимерах; отщепление молекулы мономера от конца цепи макромолекулы – деполимеризация; образование новых химических связей между макромолекулами, т. е. реакция сшивания [2].

Химическую стойкость полимерных материалов можно оценивать по изменению их физико-механических свойств [2]. Следствием межмолекулярного взаимодействия может являться изменение предела прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве [3].

Свободные пленки пленкообразующих и полученные на их основе лакокрасочные покрытия подвергали воздействию плесневых грибов по экспресс-методике «агаровая сетка» с использованием грибов *Aspergillus niger*, *Penicillium Funiculosum*, *Trichoderma viride* [4].

Таблица 2

Технические характеристики лакокрасочных материалов и покрытий

Наименование показателя	Показатель		
	ЛКМ на основе акриловой дисперсии	ЛКМ на основе стирол-акриловой дисперсии	ЛКМ на основе винил-ацетат-этилена
1. Цвет и внешний вид покрытия	Матовая поверхность, белая		
2. Массовая доля нелетучих веществ, %, не менее	44,62	50,26	49,83
3. pH краски	7,0–8,0	7,0–9,0	5,6
4. Время высыхания до степени 3 при температуре (20 ± 2)°С, ч, не более	1	1	1
5. Степень перетира, мкм, не более	40	40	60
6. Укрывистость высушенной пленки, г/м ² , не более	147	147	145
7. Стойкость пленки к статическому воздействию воды при температуре (20 ± 2)°С, ч, не менее	24	12	12
8. Условная светостойкость, ч, более	24	24	24

Так как лакокрасочное покрытие изменяет свои свойства после старения, главным образом из-за деструкции пленкообразователя, измерение физико-механических характеристик, таких как прочность при растяжении и относительное удлинение проводили на пленках связующих. Кроме того, пигментированные покрытия в виде свободной пленки хрупкие и подготовка образцов в требуемом виде для проведения испытаний не представляется возможной.

Результаты испытаний, представленные на рис. 1 и 2, показали, что спустя 7 сут прочность при растяжении увеличивается, а относительное удлинение снижается у всех материалов. Через 14 сут и при дальнейшем воздействии плесневых грибов значительно снижается прочность при растяжении и увеличивается относительное удлинение у стирол-акрилового, в меньшей степени у винил-ацетат-этиленового и незначительно у акрилового пленкообразователей.

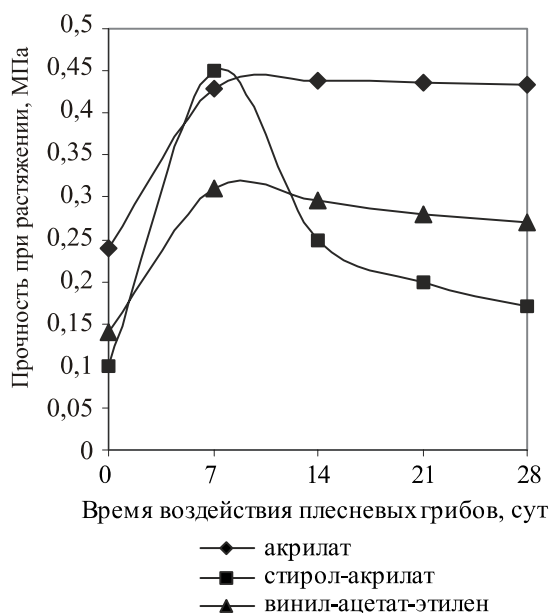


Рис. 1. Зависимость прочности при растяжении пленкообразователей от времени воздействия плесневых грибов

О механизме действия метаболитов грибов на физико-механические свойства пленкообразующих можно пока только предполагать. Известно, что при воздействии агрессивных сред на полимерные материалы могут образовываться новые химические связи между макромолекулами. Для установления причины увеличения прочности при растяжении были проведены испытания по установлению содержания золь-гель-фракции в пленках связующего без старения и спустя 7 и 14 сут воздействия плесневых грибов. Пленкообразующие экстрагировали

бензолом в течение 3 ч. Данные, представленные в табл. 3, коррелируют с полученными ранее.

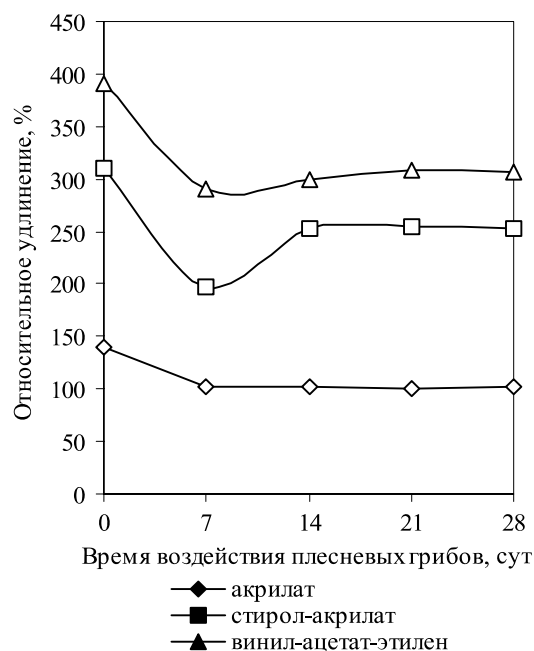


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения пленкообразователей от времени воздействия плесневых грибов

Стирол-акриловый и винил-ацетат-этиленовый пленкообразователи не являются сетчатыми полимерами, поэтому не имеют гелефракции. Через 7 сут у них появляется гелефракция, которая с увеличением времени воздействия снижается у винил-ацетат-этиленового и пропадает у стирол-акрилового пленкообразующих. Акриловый пленкообразователь имеет сетчатую структуру, его золь на уровне 70%. После 7 сут воздействия микроорганизмов гель увеличивается, а затем постепенно снижается. Полученные данные свидетельствуют о том, что под действием плесневых грибов в макромолекулах пленкообразующего происходит образование новых химических связей.

Таблица 3

Гель-фракция непигментированных пленок

Пленкообразователь	Время воздействия плесневых грибов, сут	Гель, %
Акриловый	0	70,29
	7	80,12
	14	74,71
Стирол-акриловый	0	0
	7	71,12
	14	0
Винил-ацетат-этиленовый	0	0
	7	72,98
	14	69,74

Для исследования процессов, происходящих с пленкообразователем в пигментированной пленке, были также проведены испытания по установлению содержания золь-гель-фракции. Данные представлены в табл. 4.

Таблица 4
Гель-фракция пигментированных пленок

Пленкообразователь	Время воздействия плесневых грибов, сутки	Гель, %
Акриловый	0	50,27
	7	63,09
	14	56,74
Стирол-акриловый	0	0
	7	76,89
	14	74,65
Винил-ацетат-этиленовый	0	0
	7	32,65
	14	30,31

Анализируя полученные результаты можно сделать вывод о том, что через 7 сут образование новых химических связей также происходит в пигментированных лакокрасочных покрытиях. При дальнейшем воздействии плесневых грибов происходит разрушение пленкообразователя, что сопровождается снижением гель-фракции. Разрушение связующего в пигментированной пленке происходит в меньшей степени, благодаря присутствию пигментов и наполнителей.

Некоторые авторы [5] утверждают, что максимальное выделение плесневыми грибами органических кислот происходит в начальный период их активного роста и развития. Эти сведения коррелируют с полученными результатами, которые показывают, что максимальные изменения в структуре пленок происходят в первые 14 сут воздействия плесневых грибов. Далее происходит постепенное ухудшение физико-механических характеристик пленкообразующих.

Заключение. Таким образом, проведенные исследования показали, что при воздействии на лакокрасочные покрытия плесневых грибов

вначале имеют место реакции структурирования, а затем деструкция пленкообразующих, что приводит к снижению физико-механических характеристик покрытия. Среди исследуемых связующих и лакокрасочных покрытий на их основе наиболее стойким к воздействию плесневых грибов является акриловый пленкообразователь, у которого снижение физико-механических характеристик происходит в меньшей степени.

Полученные данные дают более полное представление о процессах, происходящих в лакокрасочном покрытии при воздействии плесневых грибов, а также могут способствовать правильному выбору пленкообразующих для получения биозащитных лакокрасочных материалов.

Литература

1. Бочаров, Б. В. Актуальные вопросы биоповреждений / Б. В. Бочаров. – М.: Наука, 1983. – 240 с.
2. Воробьева, Г. Я. Химическая стойкость полимерных материалов / Г. Я. Воробьева. – М.: Химия, 1981. – 296 с.
3. Брок, Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям / Т. Брок, М. Гротэклаус, П. Мишке. – М.: 2007. – 548 с.
4. Гончарова, И. А. Экспресс-оценка эффективности защиты материалов от плесневых грибов / И. А. Гончарова, А. Г. Мицкевич, Н. М. Ровбель // III Всероссийский конгресс по медицинской микологии «Успехи медицинской микологии», Москва, 24–25 марта, 2005 г.: материалы. – М.: Национальная академия микологии, 2005. – Т. 5. – С. 61–63.
5. Выделение кислот некоторыми гифомицетами / А. А. Малама [и др.] // IV Всесоюзная конференция по биоповреждениям: тезисы докладов, Н. Новгород, 3–6 октября 1991 г. / Нижегород. Гос. ун-т им. Н. И. Лобачевского, Науч.-исслед. ин-т химии; редкол.: В. Д. Ильичев [и др.]. – Н. Новгород, 1991. – С. 51.

Поступила 26.03.2010