

УДК 61.01.91

ОЦЕНКА УСТОЙЧИВОСТИ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВОЙ КОМПОЗИЦИИ, НАПОЛНЕННОЙ ГАЛЬВАНИЧЕСКИМ ШЛАМОМ К БИОПОВРЕЖДАЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ МИКРОМИЦЕТОВ

Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г., Трифонова Т.А., Сахно О.Н.,
Селиванова Н.В., Анпилова А.Ю.

Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых

ГРИБОСТОЙКОСТЬ, ГАЛЬВАНОШЛАМ, ПОЛИУРЕТАН, ТЕТРАЭТОКСИСИЛАН, МИКРОМИЦЕТЫ, УТИЛИЗАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ.

Изучена грибостойкость полиуретановых полимерных композиций, модифицированных тетраэтоксисиланом и наполненных гальваническим отходом – гальваношламом. Разработана полимерная композиция, устойчивая к действию микромицетов. Использование в качестве наполнителя в полимерной композиции отхода гальванических производств способствует решению проблем ресурсосбережения, вторичной переработки промышленных отходов и защиты окружающей среды.

FUNGUS-RESISTANCE, GALVANIC SLUDGE, POLYURETHANE, TETRAETHOXYSILANE, MICROMYCETES, UTILIZATION OF INDUSTRIAL WASTE.

Fungus-resistance of polyurethane polymer compositions, modified with tetraethylxylan and filled with electroplating waste – galvanic slimes – was studied. The polymer composition that is resistant to the action of micromycetes is designed. The use as a filler in the resin composition of electroplating sludge solves the problems of resource savings, recycling of industrial issues, environmental protection.

Введение

В настоящее время на территории Владимирской области накопилось большое количество отходов предприятий машиностроительного комплекса – гальванических шламов. Часть этих отходов размещена на территории самих предприятий, а часть – на полигонах по захоронению промышленных отходов. Проблема накопления не утилизируемых промышленных отходов, их складирование и размещение, приводит к негативным социальным, экономическим и экологическим последствиям. Существует реальная угроза вторичного загрязнения окружающей среды. Поэтому разработка процессов утилизации гальванического шлама, которые ведут к снижению антропогенной нагрузки на биосферу, является актуальной задачей.

Приоритетным направлением в обеспечении экологически безопасного обращения с отходами

на территории Владимирской области является сокращение объемов опасных промышленных отходов через их вовлечение в повторное использование в качестве вторичного сырья [1].

Для решения поставленной проблемы нами разработана полимерная композиция на основе однокомпонентного полиуретана (ПУ), модифицированного тетраэтоксисиланом (ТЭОС) и наполненного гальваническим шламом (ГШ). Данная полимерная композиция может быть использована в качестве защитного полиуретанового покрытия. Защитные полиуретановые покрытия широко используются в строительной отрасли. Основное назначение разработанного нами защитного полиуретанового покрытия – защита бетонных поверхностей конструкций зданий и сооружений, разрушение которых происходит под воздействием неблагоприятных природных и техногенных факторов – повышенной влажности, ультрафио-

Таблица 1. Элементный состав гальваношлама.

Элементы в составе гидроксидов и оксидов	Количество, % (по сухому)
Zn	6,6207
Cr	5,9085
Cu	1,1653
Ni	1,1450
MnO	0,1426
Pb	0,0723
Sr	0,0286
Fe ₂ O ₃	0,0004
Co	0,0003
Si, O, H	остальное

летового излучения, пламени, атмосферного озона и т. д.

Покрyтия на основе полиуретанов, обладая очень хорошей адгезией к металлическим и неметаллическим поверхностям, характеризуются высокими механическими показателями: стойкостью к истиранию, твердостью и эластичностью. Они отличаются атмосферостойкостью, стойкостью к маслам и растворителям, водостойкостью, газонепроницаемостью и высокими диэлектрическими свойствами [2].

Введение в полиуретановые покрытия кремнийорганических соединений представляет значительный интерес в связи с возможностью улучшения таких важных технических показателей полиуретановых покрытий, как гидрофобность и водостойкость, атмосферная устойчивость, электроизоляционные и термические характеристики [3]. Наиболее широко применяемым кремнийорганическим соединением, способным увеличить гидрофобность и термостойкость полимерных композиций, является тетраэтоксисилан [4].

Введение гальваношлама в качестве наполнителя в полимерные композиции, в частности, в рецептуру разработанного нами защитного покрытия, дает улучшение прочностных, адгезионных и термостойких характеристик. Но в то же время известно, что гальваношлам является техногенным отходом 2-3 класса опасности [5], а изготовление строительных материалов с применением промышленных отходов строго регламентировано с точки зрения санитарно-гигиенических требова-

ний [6]. Согласно этим требованиям, разрабатываемые новые строительные материалы не должны стимулировать развитие бактериальной и грибковой микрофлоры. При этом проблема биоповреждения строительных материалов тесно связана с проблемой экологии человека, так как многие бактериальные и грибковые деструкторы строительных материалов являются условно патогенными микроорганизмами, способными вызывать серьезные заболевания человека. Наиболее жизнеспособными, а поэтому и крайне опасными среди микроорганизмов, являются микроскопические грибы – в силу быстрого роста мицелия, мощности и лабильности их ферментных систем, позволяющих им использовать в качестве источников питания различные строительные материалы, в том числе и полимерные.

В связи с вышеизложенным, целью настоящей работы является исследование устойчивости полиорганосилоксановых композиций, модифицированных тетраэтоксисиланом и наполненных гальваношламом к действию микроскопических грибов.

Методика эксперимента

Для проведения эксперимента были изготовлены образцы полимерного покрытия с различным содержанием модификатора и наполнителя. При изготовлении образцов использовался однокомпонентный полиуретан марки ВИПОЛ 2116 с вязкостью при 25 °С – не более 10000 МПа·с; время отверждения – 24 часа, в качестве модификатора – ТЭОС, ТУ – 2435-419-05763441-2003, марки Б.

В качестве наполнителя использовался гальванический шлам машиностроительного предприятия г. Владимира, предварительно просушенный и подвергшийся тонкому помолу. Полученный наполнитель имел следующие характеристики: степень перетира не более 40 мкм (по ГОСТ 6589-74), массовая доля водорастворимых – 0,27 (по ГОСТ 21119.2-75). Радиационный фон, измеренный с помощью прибора «АQM-22», показал отсутствие радиоактивных излучений в продукте. Наполнитель был проанализирован на спектрофлуориметре «Спектроскан МАКС-G». Элементный состав представлен в таблице 1.

При разработке новой полимерной композиции все компоненты смешивались в определенных пропорциях согласно плану проведения эксперимента и наносились на антиадгезионную подложку, где отверждались в течение 7 суток. После отверждения из полученных покрытий вырезались образцы размером 10×30 мм и толщиной (1,5±0,3) мм для дальнейших испытаний.

Испытание полученных полимерных материалов, наполненных гальваношламом, на стойкость к биологическому повреждению микроскопическими грибами (грибостойкость) проводилось по ГОСТ 9.049-91 (метод 1). Сущность метода заключается в том, что материал заражают водной суспензией спор плесневых грибов. Питательной средой для плесневых грибов могут служить только питательные вещества, содержащиеся в материале. Для оптимального развития грибов поддерживалась температура $+29^{\circ}\text{C}$ и относительная влажность $>95\%$. Грибостойкость оценивали по степени покрытия поверхности материала мицелием плесневых грибов, используя оптическую микроскопию (микроскоп МБС-10) по шестибальной шкале ГОСТ 9.048-89. Материал считается грибостойким в случае получения им оценки от 0 до 2 баллов при испытаниях по методу 1.

Для испытаний использовалась стандартные культуры грибов: *Aspergillus niger* van Tieghem, *Aspergillus terreus* Thom, *Paecilomyces varioti* Bainier, *Penicillium funiculosum* Thom. Грибы культивировались на питательной среде Чапека-Докса. Подготовка среды для культивирования, посев, выращивание и хранение культур грибов проводились по ГОСТ 9.048-89. Для испытаний использовали суспензию с концентрацией спор каждого вида гриба 1 - 2 млн/см³. Продолжительность испытаний составляла 28 суток, с промежуточными осмотрами через 14 суток.

Обсуждение результатов

Грибостойкость композиционных материалов, к которым относится исследуемая композиция, определяется как природой компонентов, их структурой, так и их соотношением. В связи с этим, на начальном этапе исследовалась грибостойкость чистого полиуретана, тетраэтоксисилана и продукта их взаимодействия, а также наполнителя гальваношлама.

Результаты исследований показали, что в течение всего срока испытаний на чистом полиуретане развитие грибов отсутствует. Это объясняется, по всей видимости, наличием в составе ПУ непрореагировавших изоцианатных групп, отсутствием гетерогенных структур, малой диффузией и высокой устойчивостью к действию микроорганизмов. Те же результаты наблюдаются и на отверженном тетраэтоксисилане. Это объясняется, возможно, неполным гидролизом ТЭОС и последующим, медленно протекающим процессом его разложения, которое сопровождается выделением этилового спирта.

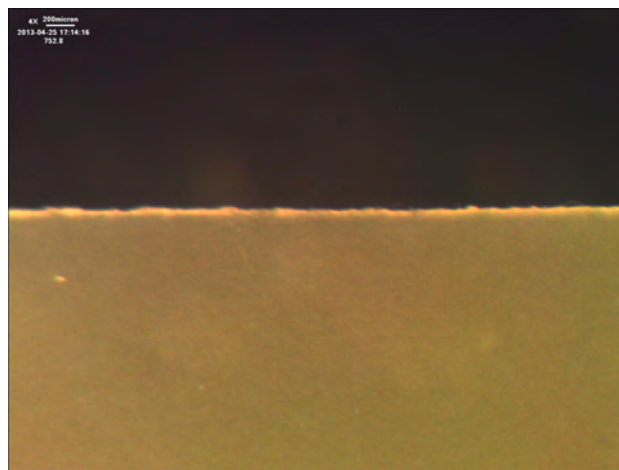


Рис. 1. Образец, содержащий 100ПУ+15ТЭОС (м.ч.).

Исходя из природы исходных компонентов образующегося продукта можно предположить, что фунгицидные свойства будут передаваться и конечному связующему. Исследование роста грибов на системе ПУ - ТЭОС показало, что наше предположение справедливо и рост грибов практически отсутствует (рисунок 1).

Нами была исследована грибостойкость чистого гальваношлама. Ввиду того, что наполнитель гальваношлам является сыпучим материалом, образцы наполнителя помещали в лунки на срезе из выщелоченного агара в чашки Петри по ГОСТ 9.048-89. Поверхность образцов гальваношлама заражали нанесением 7-10 капель суспензии спор грибов. Исследование показало, что чистый гальваношлам устойчив к действию плесневых грибов, и их развития на поверхности образцов не обнаружено. Это возможно объясняется щелочной природой гальваношлама ($\text{pH} = 8,5$). Наиболее благоприятной средой для развития микромицетов является слабокислая среда с pH , равным 4,5-5,5. Присутствие в гальваношламе гидроксидов металлов повышает щелочность адсорбированной влаги на поверхности гальваношлама, что значительно ухудшает условия для развития плесневых грибов.

Следующим этапом являлось исследование системы композиции, наполненной гальваношламом. Образцы, которые испытывались на грибостойкость, содержали от 25 до 50 массовых частей наполнителя гальваношлама. Теоретически можно предположить, что гальваношлам должен обладать биоцидными свойствами, вследствие наличия в нем токсичных тяжелых металлов. Проведенные исследования показали, что введение гальваношлама в систему ПУ-ТЭОС приводит к стимулированию роста грибов, причем, чем больше массовая доля

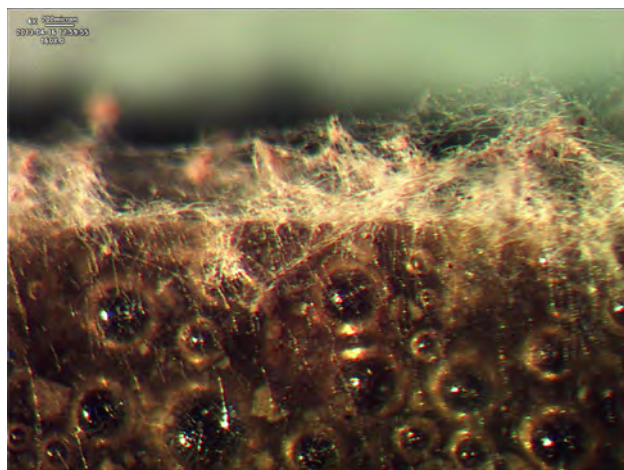


Рис. 2. Образец, содержащий 100ПУ+10ТЭОС+50ГШ (м.ч.).

гальваношлама в полимерной композиции, тем она выше (рисунок 2).

На протяжении всего времени испытаний наблюдается распространение грибов по всей поверхности образца (вне зависимости от содержания в полимерной композиции модификатора ТЭОС), и это дает основание нам предположить, что активным агентом, стимулирующим рост грибов, является ГШ. При снижении количества введенного в полимерную композицию гальваношлама с 50 м.ч. до 25 м.ч. распространение грибов значительно снизилось, что достаточно четко наблюдается на рисунке 3.

Для подтверждения нашего предположения, были проведены дополнительные эксперименты сравнения, где гальваношлам заменяли другим наполнителем – маршалитом (молотый пылевидный кварцевый песок, степень помола до 60 мкм, изготовлен по ГОСТ 9077-82), при сохранении неизменности состава рецептуры в образцах полимерной композиции. Результаты испытаний показали, что распространение и развитие грибов на полимерной композиции, содержащей в качестве наполнителя маршалит, незначительное.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что развитие грибов на поверхности образцов полимерной композиции связано с введением в композицию наполнителя гальваношлама, по-видимому, содержащего питательные вещества, которые грибы усваивают и используют для своего развития. Присутствие незначительного количества питательных веществ (<0,5 %) в гальваношламе связано, во-первых, с применением в технологических процессах гальванических производств различных органических добавок (органические блескообразующие добавки, декстрин, сахарин, уротропин, лимонная кислота и т.д.), различных

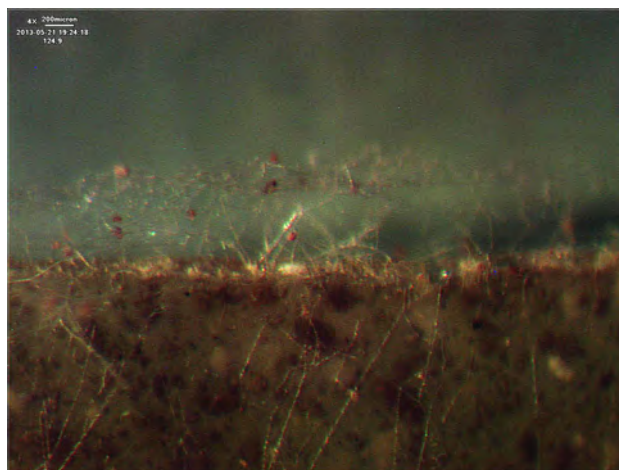


Рис. 3. Образец, содержащий 100ПУ+10ТЭОС+25ГШ (м.ч.).

синтетических моющих веществ, поверхностно-активных веществ; во-вторых, с наличием следов жировых загрязнений органического происхождения и синтетических минеральных масел в промывных водах после ванн химического и электрохимического обезжиривания и ванн электрохимического нанесения покрытий. Вполне возможно, что и тяжелые металлы, содержащиеся в гальваническом шламе в небольших количествах, являются микроэлементами, поддерживающими рост и развитие микромицетов.

В соответствии с ГОСТ 9.049-91 проведена оценка грибоустойчивости всех испытуемых образцов полимерной композиции. Результаты представлены в таблице 2.

Дальнейший расчёт проводился в программе Mathcad 15. Сохранённые матричные значения обрабатывались в программе Origin Pro 8.5.1. Полученная графическая зависимость в виде 3d-поверхности представлена на рисунке 4.

С увеличением содержания гальваношлама с 25 м.ч. до 50 м.ч. грибоустойчивость системы резко уменьшается. При этом массовое содержание ТЭОС на рост грибов существенно не влияет.

Исследование влияния состава композиции на физико-механические свойства показало, что, в целом, гальваношлам способствует повышению прочностных свойств покрытий. Так, при увеличении содержания гальваношлама до 25 м.ч. наблюдается значительное увеличение значения предела прочности при отрыве от стальной поверхности, причем увеличение адгезионной прочности в этом случае составляет более 50% по сравнению с покрытием без гальваношлама.

При отверждении полиуретанового связующего образуются многочисленные уретановые и мочевиновые группировки, имеющие полярные свя-

Таблица 2. Результаты испытаний на грибостойкость.

№ образца	ПУ, м.ч.	ТЭОС, м.ч.	ГШ, м.ч.	Маршалит, м.ч.	Балл
1	100	-	-	-	0
2	100	5	-	-	0
3	100	10	-	-	0
4	100	15	-	-	0
5	100	5	15	-	1
6	100	10	15	-	1
7	100	15	15	-	1
8	100	5	25	-	1
9	100	10	25	-	1
10	100	15	25	-	1
11	100	5	50	-	3
12	100	10	50	-	3
13	100	15	50	-	3
15	100	-	50	-	2
16	100	5	-	50	1
17	100	10	-	50	1
18	100	15	-	50	1
19	100	-	-	50	0

зи С=О и N–H. Концентрация отрицательного заряда на атомах кислорода и азота провоцирует образование многочисленных межмолекулярных взаимодействий с гидроксильными группами, металлами, находящимися на поверхности субстрата, а также с ионами кислорода оксидной пленки. Образующиеся водородные связи носят как донорно-акцепторный, так и электростатический характер. Большое количество образующихся водородных связей приводит к возникновению двойного электрического слоя в зоне контакта двух поверхностей. При разрушении адгезионного слоя на поверхностях, соединенных ранее, остаются заряды противоположных знаков [7].

Кроме того, возникновению двойного электрического слоя способствует соответствующая ориентация функциональных групп противоположной полярности, адсорбирующихся на границе контакта.

Наличие катионов металлов гальваношлама усиливает образующийся при отверждении электрический слой путем возникновения дополнительного электростатического притяжения с анионами субстрата – ионами, полученными путем гальванической обработки металлического изделия. В итоге на границе раздела возникает не только водородные связи, но и ионные, усиливая прочность сцепления путем перехода электронов через границу раздела, обусловленного различием электрохимических потенциалов материалов. Правильность вышеприведенной теории подтверждается тем, что повышение физико-механических свойств при введении гальваношлама наблюдается и на других полимерных системах, в том числе сополимерах стирола, модифицированного тетраэтоксисиланом [8].

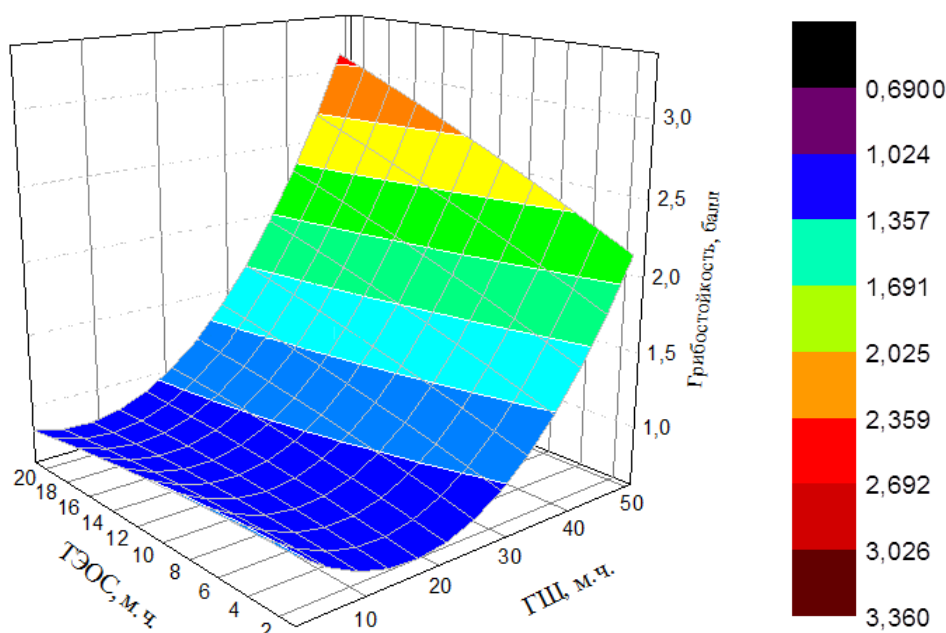


Рис. 4. Поверхность зависимости грибостойкости композиций от содержания гальваношлама и тетраэтоксилана.

Выводы

Дана оценка грибостойкости полиуретановой композиции с различным содержанием модификатора ТЭОС и наполнителя гальваношлама.

Проведенные исследования показали, что оптимальной рецептурой, с точки зрения биостойкости полимерной композиции к действию микроорганизмов, при сохранении хороших прочностных и адгезионных характеристик, является рецептура, содержащая: ПУ – 100 м. ч., ТЭОС – 10 м. ч., ГШ – 25 м.ч., и её можно рекомендовать в качестве защитного полиуретанового покрытия для защиты бетонных поверхностей конструкций зданий и сооружений. Использование в качестве наполнителя полимерной композиции гальванического шлама при получении защитных полиуретановых покрытий будет способствовать решению проблем ресурсосбережения, утилизации промышленных отходов, охраны окружающей среды, а также позволит получать защитные полимерные материалы с уровнем грибостойкости, полностью удовлетворяющим требованиям нормативной документации.

Библиография

1. Мигачёв А.А. Ежегодный доклад о состоянии окружающей природной среды и здоровья населения Владимирской области в 2011 году. Выпуск 19, Владимир, 2012.
2. Рейбман А.И. Защитные лакокрасочные покрытия – 5-е изд., перераб. и доп. // Л.: Химия, 1982.

3. Кузнецова В.П., Ласковенко Н.Н., Запунная К.В. Кремнийорганические полиуретаны. // Киев: Наукова думка, 1984.
4. Чухланов В.Ю., Ионова М.А. Однокомпонентная полиуретановая композиция, модифицированная тетраэтоксисилоном. // Пластические массы, 2012, №7. 10-13с.
5. Трифонова Т.А., Селиванова Н.В., Ильина М.Е., Ширкин Л.А. Утилизация шламов гальванических производств. // Владимир: ВООО ВОИ ПУ «РОСТ», 2011.
6. Санитарно-гигиеническая оценка строительных материалов с добавлением промотходов. Методические указания МУ 2.1.674 - 97, Государственная система санитарно-эпидемиологического нормирования РФ.
7. Белый В.А., Егоренков Н.И., Плещачевский Ю.М. Адгезия полимеров к металлам. // Минск: Наука и техника, 1971.
8. Чухланов В.Ю., Усачева Ю.В., Селиванов О.Г., Ширкин Л.А. Новые лакокрасочные материалы на основе модифицированных пипериленистирольных связующих с использованием гальваношлама в качестве наполнителя. // Лакокрасочные материалы и их применение. №12, 2012. с.52-55.

References

1. Migachev A.A. Ezhegodnyy doklad o sostoyanii okruzhayushchey prirodnoy sredy i zdorov'ya naseleniya Vladimirskoy oblasti v 2011 godu. Vypusk 19, Vladimir, 2012.
2. Reybman A.I. Zashchitnye lakokrasochnye pokrytiya – 5-e izd., pererab. i dop. // L.: Khimiya, 1982.
3. Kuznetsova V.P., Laskovenko N.N., Zapunnaya K.V. Kremniyorganicheskie poliuretany. // Kiev: Naukova dumka, 1984.
4. Chukhlanov V.Yu., Ionova M.A. Odnokomponentnaya poliuretanovaya kompozitsiya, modifitsirovannaya tetraetoksisilanom. // Plasticheskie massy, 2012, №7. 10-13s.
5. Trifonova T.A., Selivanova N.V., Il'ina M.E., Shirkin L.A. Utilizatsiya shlamov gal'vanicheskikh proizvodstv. // Vladimir: VOOO VOI PU «ROST», 2011.

6. Sanitarno-gigienicheskaya otsenka stroymaterialov s dobavleniem promotkhodov. Metodicheskie ukazaniya MU 2.1.674 - 97, Gosudarstvennaya sistema sanitarno-epidemiologicheskogo normirovaniya RF.
7. Belyy V.A., Egorenkov N.I., Pleskachevskiy Yu.M. Adgeziya polimerov k metallam. // Minsk: Nauka i tekhnika, 1971.
8. Chukhlanov V. Yu., Usacheva Yu. V., Selivanov O. G., Shirkin L. A. Novye lakokrasochnye materialy na osnove modifitsirovannykh piperilenstirol'nykh svyazuyushchikh s ispol'zovaniem gal'vanoslama v kachestve napolnitelya. // Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye. №12, 2012. s.52-55.

Авторы

Анипова Анастасия Юрьевна

Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых, магистрант кафедры химической технологии

Адрес: 600000, г. Владимир, ул. Горького, 87

e-mail: asyaanp@gmail.com

Чухланов Владимир Юрьевич

Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых, профессор, д.т.н. кафедры химической технологии

e-mail: starsilan@mail.ru

Селиванов Олег Григорьевич

Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых, зав. лабораториями кафедры биологии и экологии

e-mail: selivanov6003@mail.ru

Трифопова Татьяна Анатольевна

Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых, доктор биологических наук, профессор, зав. кафедрой биологии и экологии

Тел. раб. 8 (4922) 47-99-43

e-mail: tatrifon@mail.ru

Сахно Ольга Николаевна

Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых, к.б.н., доцент кафедры биологии и экологии

Тел. раб. 8 (4922) 47-97-81

e-mail: sahno_vlgu@mail.ru

Селиванова Нина Васильевна

Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых, к.т.н., старший научный сотрудник, профессор кафедры биологии и экологии

Тел. раб. 8 (4922) 47-96-48

e-mail: natmich3@mail.ru