



УДК 678.643.425.033:620.193.8

**Д.А. Куколева** – аспирант

Тел.: 89503136284, e-mail: [daria-zd@rambler.ru](mailto:daria-zd@rambler.ru)

**А.С. Ахметшин** – соискатель

**И.В. Строганов** – кандидат технических наук, доцент

**В.Ф. Строганов** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и инженерной экологии в строительстве

Тел.: (843) 526-93-43, e-mail: [svf@ksaba.ru](mailto:svf@ksaba.ru)

**Казанский государственный архитектурно-строительный университет (КазГАСУ)**

## БИОПОВРЕЖДЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

### АННОТАЦИЯ

Рассмотрена проблема биоповреждения полимерных композиционных строительных материалов. Проведен сравнительный анализ оценки биоповреждения различными методами. Показана возможность исследования биоразрушения в аэротенках, метантенках и модельных агрессивных средах.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** биоповреждение, полимерно-композиционные материалы, биокоррозия, строительные материалы, агрессивная среда.

**D.A. Kukoleva** – post-graduate student

Тел.: 89503136284, e-mail: [daria-zd@rambler.ru](mailto:daria-zd@rambler.ru)

**A.S. Akhmetshin** – researcher

**I.V. Stroganov** – candidate of technical sciences, associate professor

**V.F. Stroganov** – doctor of chemical sciences, professor, head of Chemistries and Engineering Ecology in Building department

Тел.: (843) 526-93-43, e-mail: [svf@ksaba.ru](mailto:svf@ksaba.ru)

**Kazan State University of Architecture and Engineering (KSUAE)**

## BIODETERIORATION OF POLYMERIC COMPOSITE BUILDING MATERIALS

### ABSTRACT

The problem of biodamage of polymeric composite building materials is considered. The comparative analysis of an estimation of biodamage is lead by various methods. The opportunity of research of biodestruction in aerotank, methanetank and modelling excited environments is shown.

**KEYWORDS:** biodeterioration, polymeric-composite building materials, biocorrosion, building materials, aggressive environment.

В современном мире все более актуальной становится проблема повреждения зданий, сооружений, строительных материалов, вызванная заселением и развитием микроорганизмов: бактерий, грибов, актиномицетов, так как они могут представлять серьезную опасность как для конструкции зданий и сооружений, так и для здоровья людей. Эта проблема широко известна как биокоррозия. Биокоррозия – разрушение конструкционных материалов под действием микроорганизмов и продуктов их метаболизма. Чаще всего на конструкциях это проявляется в виде изменения окраски или появления грибковых пятен, более известных как «плесень».

В России уровень биокоррозии значительно превышает среднеевропейские и мировые нормы:

многие строительные материалы (древесина, бетон, кирпич, штукатурка, сухие смеси, герметики и т.п.) способны даже в условиях средних широт, особенно при температуре выше 20 °С и относительной влажности выше 70 % подвергаться воздействию различных микроорганизмов, вызывающих серьезные биоповреждения строительных материалов. Это подтверждают данные исследований, выполненные В.Г. Ерофеевым, В.Ф. Смирновым, которые демонстрируют, что большое количество зданий в Москве, Санкт-Петербурге, Нижнем Новгороде, Владивостоке, Якутске, Саранске поражено различными микроорганизмами [1]. Для Казани эта проблема (по данным В.Н. Куприянова и Н.М. Чупракова) не менее актуальна.



Одним из самых распространенных строительных материалов являются бетон и железобетон. Эти материалы применяются как для строительства жилых и промышленных зданий и сооружений, так и для возведения инженерных сооружений специального назначения: коллекторов, тоннелей, переходов, конструкций метрополитена. Так как большинство из перечисленных специальных объектов являются подземными, то более 50 % коррозии связано с биологическими факторами, которые часто усугубляются воздействием грунтовых вод либо утечками из канализационных коллекторов или с очистных сооружений.

Биоповреждение минеральных строительных материалов (в т.ч. бетона) заключается в нарушении сцепления между компонентами бетонного камня в результате воздействия на него продуктов метаболизма микроорганизмов. Исходя из условий развития биокоррозии, связанных с жизнедеятельностью микроорганизмов, различают два вида биокоррозии:

- в первом случае микроорганизмы непосредственно контактируют с внутренними или наружными поверхностями конструкций. Продукты жизнедеятельности данных микроорганизмов взаимодействуют с компонентами конструкций, в результате чего снижаются эксплуатационные и физико-механические свойства материала;

- во втором случае микроорганизмы являются продуцентами веществ, агрессивных к строительному материалу, но непосредственно к материалу не прилегают. Процессы коррозии развиваются на расстоянии от места обитания микроорганизмов, вырабатывающих агрессивные вещества. Например, тионовые бактерии, поселяющиеся на поверхности карбонатного слоя бетона, разрушают цементный камень, изменяя pH прилегающей воды за счет образуемой ими серной кислоты [2].

Внешние проявления биокоррозии некоторых материалов, например металлов, мало отличаются от обычной коррозии, сопровождающейся, к примеру, в случае атмосферной коррозии появлением ржавчины. Поэтому даже специалисты в области коррозии не всегда могут распознать биокоррозию и для установления биологической природы тех или иных случаев коррозии вынуждены обращаться к микробиологам. Так, например, только благодаря большой работе, проведенной учеными Института микробиологии и вирусологии АН, удалось распознать микробиологическую природу сильных коррозионных поражений, угрожающих металлическим конструкциям тоннеля при строительстве метрополитена в Киеве. При прокладке тоннеля на одном из участков строительства метрополитена кессонным способом было обнаружено, что стальные болты, скрепляющие тубинги тоннельной обводки, в течение нескольких месяцев прокорродировали почти наполовину. Чтобы предотвратить аварию, нужно было принять срочные

меры, а причины коррозии не были ясны. Предварительные анализы грунта на коррозионную агрессивность дали отрицательные результаты. Однако микробиологи выявили, во-первых, наличие в пробах грунта минералов, содержащих соединения серы, например пирита, состоящего из дисульфида железа, во-вторых, наличие в этих же пробах тионовых (сероокисляющих) бактерий и, в-третьих, изменение атмосферных условий в тоннеле при его прокладке. Предварительные испытания до начала строительства тоннеля показали, что грунт влажный, условия анаэробные и тионовые бактерии не опасны. Кессонный способ прокладки тоннелей связан с подачей в забой сжатого воздуха под давлением около 3 атм. Как только появился третий фактор – кислород воздуха, создались благоприятные условия, в результате чего начался бурный рост и размножение тионовых бактерий, количество которых, как показали опыты, в считанные дни может возрасти с единиц в 1 г почвы до нескольких миллионов. В аэробных условиях эти бактерии интенсивно окисляют сульфиды с образованием серной кислоты, которая вызывает интенсивную коррозию. Самой эффективной рекомендацией по защите от биокоррозии, данной микробиологами строителям, было прекращение подачи воздуха в забой и применение вместо кессонного других способов прокладки тоннеля. Коррозия тут же прекратилась и аварию удалось предотвратить [3].

Установлено, что наиболее агрессивны по отношению к бетону нитрифицирующие и тионовые бактерии, которые в процессе жизнедеятельности выделяют такие сильные кислоты, как азотная и серная. Под их воздействием разрушается образованная на поверхности бетона в процессе затвердевания защитная пленка карбоната кальция. А именно она препятствует выщелачиванию гидроксида кальция.

Высокая влажность способствует биоразрушению, создавая благоприятные условия для развития микроорганизмов. Пытаясь воспрепятствовать проникновению влаги, в строительстве часто используют герметик. Однако его «защитное» действие рассчитано всего на пять-восемь лет. Дополнительная защита, например, оштукатуривание цементно-песчаным раствором, лишь в 1,5-2 раза увеличивает этот срок. Такие меры кардинально проблему не решают.

В связи с этим остро стоит проблема защиты бетонных сооружений от биоразрушения. Одним из вариантов такой защиты является защита полимерами, в том числе эпоксидными покрытиями. С целью выявления защитной способности данных покрытий нами проведены исследования биостойкости различных эпоксиполимеров. Испытания материалов на биостойкость проводятся по ГОСТ 9.049-91, однако стандартный метод оценки биоповреждения полимеров базируется на непосредственном



воздействии чистых культур микроорганизмов, что значительно ограничивает его применение, ввиду необходимости специально оборудованных микробиологических лабораторий. Одним из вариантов испытания материалов на биостойкость является испытания в аэротенках и метантенках. Данный метод имеет преимущества, которые обусловлены возможностью моделирования интенсивного биотического и абиотического воздействия на полимерный материал, в результате культивирования в биоценозе ила в сотни раз большего содержания микроорганизмов, обладающих высокой ферментативной активностью [4].

Пределы моделирования могут быть значительно расширены при интенсификации процесса разложения органических веществ в аэротенке под воздействием чистых культур микроорганизмов, активного угля, кислорода, озона, витаминов, ферментов и т.д. Кроме указанных преимуществ, автоматизация испытаний, непрерывный химический и гидробиологический контроль за процессами, протекающими в аэротенках и метантенках, позволяют получить точную информацию об условиях испытаний и гарантируют высокую воспроизводимость результатов. Объемы биологических очистных сооружений могут обеспечить испытание тысячи образцов, в том числе крупногабаритных изделий, одновременно и в одинаковых условиях, что экономически выгодно и экологически целесообразно [5].

Однако, несмотря на приведенные достоинства испытаний в аэротенках и метантенках, эти испытания не могут быть смоделированы в лабораторных условиях. Наиболее приемлемыми для решения указанных задач являются методы исследования биостойкости полимеров в модельных агрессивных средах.

Принято считать, что сами микроорганизмы не вызывают деградации полимеров, так как для того, чтобы полимерный материал стал доступен биодеградации, должны произойти изменения в его структуре, вызванные абиотическими факторами, в первую очередь в результате воздействия химических веществ – воды, карбоновых кислот и других химически активных сред [6-8].

В качестве объектов исследования нами использовались полимеры на основе эпоксидного олигомера марки ЭД-22, отвержденного изометилтетрагидрофталевым ангидридом (изо-МТГФА), катализатором гомополимеризации – комплексом трехфтористого бора с бензиламином (УП-605/3р), аминными отвердителями – УП-0633.

Образцы полимеров выдерживали в 0,01М водных растворах фумаровой, лимонной, щавелевой и винной кислот марки ч.д.а. и в дистиллированной воде при  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Периодически (с 14 до 60 суток) контролировали относительные изменения показателей: массы ( $\Delta m/m_0$ ), диэлектрической

проницаемости ( $\Delta \epsilon/\epsilon_0$ ), тангенса угла диэлектрических потерь ( $\Delta \text{tg}\delta/\text{tg}\delta_0$ ).

Установлено, что при выдержке образцов в воде в течение 14 суток водопоглощение ЭП, полученных при отверждении изо-МТГФА, увеличивается до максимума, а затем достигнутые значения колеблются в пределах 2-5 %. Масса ЭП, полученных при отверждении в присутствии УП-605/3р и алифатических аминов типа УП-0633, изменяется в большей степени, чем масса полимеров, отвержденных изо-МТГФА.

Сорбция воды и водных растворов карбоновых кислот сопровождается изменением свойств эпоксидных полимеров, например: повышением диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь.

Наглядно динамика относительного изменения показателей в воде, приведенных в таблице, может быть представлена в виде диаграммной зависимости (рис. 1. а, б, в). При выдержке образцов в водных растворах карбоновых кислот изменения этих показателей аналогичны.

Вышеописанный эксперимент позволил проследить динамику и количественные изменения свойств ( $\Delta m/m_0$ ,  $\Delta \epsilon/\epsilon_0$ ,  $\text{tg}\delta/\text{tg}\delta_0$ ) эпоксиполимеров в агрессивных средах. Однако, для более полной оценки возможностей применения материалов на основе эпоксиполимеров необходимо иметь данные по исследованию изменения поверхностных ( $H_p$ ), когезионных ( $\sigma_p$ ), адгезионных ( $\tau_p$ ) и структурных характеристик ( $n_c$ ) в условиях биоповреждения. В качестве модельной среды при исследовании указанных свойств была выбрана щавелевая кислота, ввиду того, что деструкция полимеров происходит именно в растворе щавелевой кислоты [9].

Объекты и условия испытания в средах аналогичны описанному выше. Контролировались следующие показатели: число сшивок между узлами ( $n_c$ ) рассчитывали по модулю высокоэластичности [10]; твердость по Роквеллу ( $H_p$ ) образцов определяли на вискозиметре Гепплера; разрушающее напряжение при растяжении ( $\sigma_p$ ) пленки образцов толщиной 150-200 мкм и их относительное удлинение при разрыве ( $\epsilon$ ) измеряли на динамометре Поляни.

При сорбции физически агрессивных сред прочность связи между макромолекулами снижается [11], что повышает эластичность полимеров вследствие увеличения гибкости макромолекулярных цепей при набухании полимеров. Это подтверждается возрастанием степени изменения  $H_p$  полимеров в процессе сорбции агрессивных сред (рис. 2). При выдержке в воде и водном растворе щавелевой кислоты твердость композиций, отвержденных аминами и УП-605/3р, снижается, причем в большей степени в растворе щавелевой кислоты.

При выдержке эпоксиаминных образцов в воде и водном растворе щавелевой кислоты в период с 7 до 24 суток (рис. 3, а)  $n_c$  увеличивается. В то время, как у



Таблица 1

**Влияние выдержки в водных растворах карбоновых кислот на массу и диэлектрические свойства эпоксиполимеров**

Среда	Время выдержки, сут.	УП-605/3р			изо-МТТФА			УП-0633		
		$\Delta m/m_0, \%$	$\Delta \varepsilon/\varepsilon_0, \%$	$\Delta \text{tg} \delta/\text{tg} \delta_0, \%$	$\Delta m/m_0, \%$	$\Delta \varepsilon/\varepsilon_0, \%$	$\Delta \text{tg} \delta/\text{tg} \delta_0, \%$	$\Delta m/m_0, \%$	$\Delta \varepsilon/\varepsilon_0, \%$	$\Delta \text{tg} \delta/\text{tg} \delta_0, \%$
Вода	14	0,65	5,08	18,4	0,43	3,54	3,60	0,68	3,09	16,0
	24	0,92	6,56	18,1	0,56	3,61	1,86	0,83	5,84	16,0
	35	1,41	10,1	30,8	0,57	3,60	5,07	1,29	9,19	27,1
	60	1,74	11,3	63,9	0,57	2,91	9,38	1,59	12,1	38,7
Щавелевая кислота	14	0,67	5,10	13,7	0,39	2,67	9,07	2,17	14,0	32,2
	24	1,04	5,63	13,0	0,53	3,01	-2,20	2,38	19,0	68,8
	35	1,56	10,7	28,5	0,72	3,51	5,30	3,36	23,8	132,0
	60	1,85	10,7	52,6	0,80	6,50	12,8	4,05	31,6	164,0
Лимонная кислота	14	0,99	5,92	25,7	0,44	3,36	8,92	0,76	3,14	17,2
	24	1,16	7,48	21,6	0,55	3,92	-2,24	1,36	6,94	18,5
	35	1,62	12,1	43,5	0,72	3,16	5,58	1,58	8,39	25,9
	60	1,87	13,8	57,0	0,73	5,24	14,8	2,01	12,6	50,3
Фумаровая кислота	14	1,01	7,66	25,2	0,41	3,81	8,68	1,08	3,75	35,7
	24	1,21	6,25	22,0	0,58	3,87	2,27	1,32	8,22	35,2
	35	1,70	13,7	44,8	0,66	4,72	9,08	1,89	11,9	48,4
	60	1,87	14,6	35,6	0,79	4,24	10,8	2,28	12,9	57,4
Винная кислота	14	0,70	5,28	25,1	0,50	2,60	10,9	0,82	9,77	29,1
	24	1,04	7,04	14,2	0,60	3,51	1,47	1,14	9,77	46,0
	35	1,54	12,8	32,0	0,75	4,52	3,60	1,66	19,0	38,0
	60	1,87	13,8	55,4	0,76	4,93	15,0	2,14	15,2	38,9

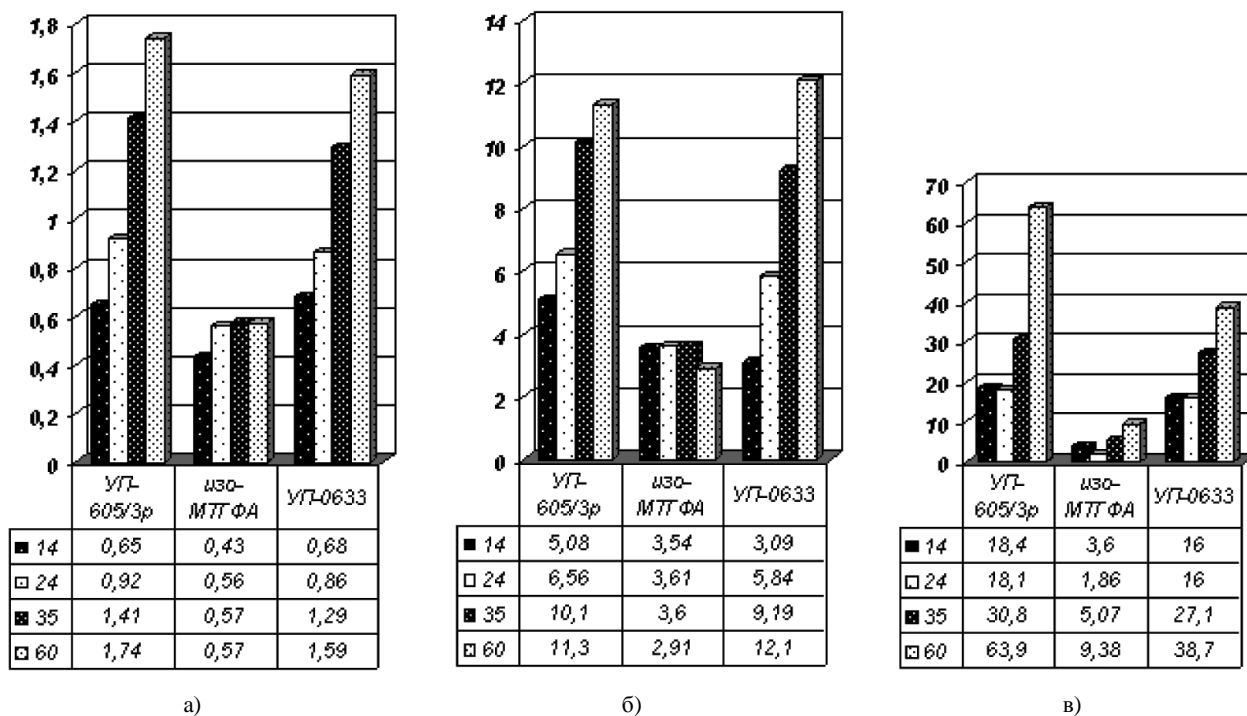


Рис. 1. Относительное изменение массы (а), диэлектрической проницаемости (б) и тангенса угла диэлектрических потерь (в) при выдержке в воде

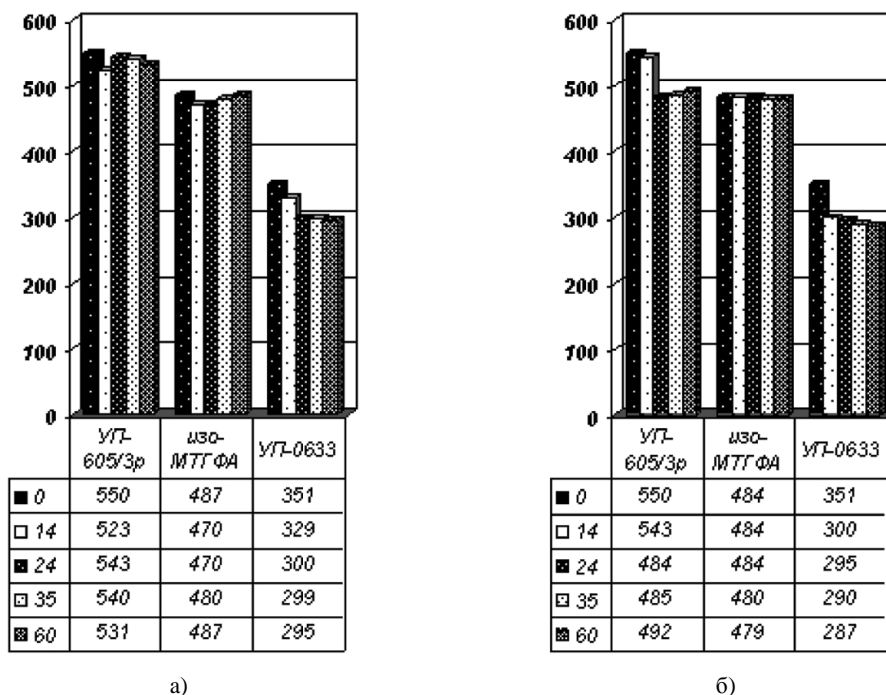


Рис. 2. Изменение твердости ( $H_p$ ) образцов на выдержке в водном растворе щавелевой кислоты (а) и воде (б)

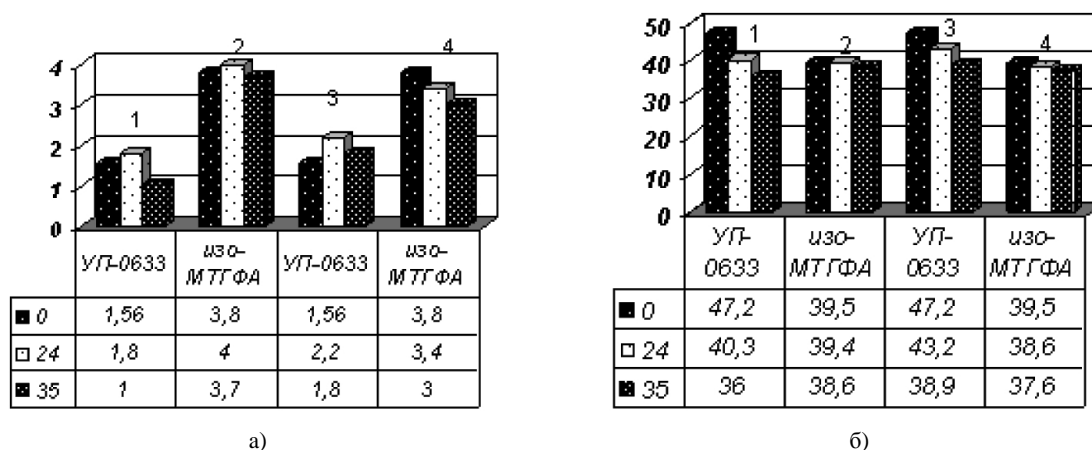


Рис. 3. Влияние воды (1, 2) и водного раствора щавелевой кислоты (3, 4) на структурные –  $n_c$  (а) и деформационно-прочностные характеристики  $y_p$  (б) полимеров

эпоксигидридных полимеров при экспозиции в воде структурный параметр –  $n_c$  увеличивается, а при выдержке в водном растворе щавелевой кислоты – снижается. При дальнейшей экспозиции (с 24 до 35 суток) аминных и ангидридных ЭП их структура ( $n_c$ ) изменяется значительно. Некоторое увеличение  $n_c$  на начальной стадии, очевидно, можно объяснить доотверждением композиции, а последующее ее снижение – гидролитическим действием воды и водного раствора щавелевой кислоты [12]. При воздействии агрессивной среды  $\sigma_p$  композиций снижается, что особенно заметно у аминэпоксиполимеров, а у эпоксигидридных полимеров  $\sigma_p$  уменьшается незначительно.

Таким образом, полученные результаты показали, что полимерные материалы на основе эпоксидных олигомеров достаточно устойчивы к биоповреждению. Исходя из этого, можно сделать вывод о целесообразности разработки различных модифицированных эпоксидных материалов в качестве защитных покрытий бетонных и железобетонных конструкций от биокоррозии.

#### Литература

1. Карпенко Н.И., Ерофеев В.Г., Смирнов В.Ф., Морозов Е.А., Богатов А.Д. Проблема биоповреждений и биозащиты строительных



- материалов, изделий и сооружений // Материалы международной научно-технической конференции «Биоповреждения и биокоррозия в строительстве». – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2004. – С. 6-11.
2. Сломатов В.И., Ерофеев В.Т., Смирнов В.Ф., Семичева А.С., Морозов Е.А. Биологическое сопротивление материалов. – Саранск: Типография Мордов. ун-та, 2001, – 172 с.
  3. Скороходов В.Д. Защита неметаллических строительных материалов от биокоррозии: Учеб. Пособие / В.Д. Скороходов, С.И. Шестакова. – М.: Высшая школа, 2004. – 204 с.
  4. Строганов В.Ф., Куколева Д.А., Ахметшин А.С., Строганов И.В. Биоповреждение полимеров и полимерных композиционных материалов // Клеи, герметики, технологии, 2009, № 2. – С. 21-25.
  5. Строганов В.Ф., Куколева Д.А., Ахметшин А.С., Строганов И.В., Хабибуллин И.Г. Сравнительный анализ методов исследования процессов биокоррозии полимеров // Клеи, герметики, технологии, 2009, № 2. – С. 25-28.
  6. Белоконь Н.Ф., Тетевосян Е.Л., Филатов И.С. и др. Влияние биокоррозии на некоторые свойства пластических масс // Пластические массы, 1972, № 7. – С. 69-71.
  7. Нюкша Ю.П. Действие на бумагу продуктов обмена веществ грибов // Проблемы биологических повреждений и сооружений. – М.: Наука, 1972. – С. 55-70.
  8. Анисимов А.А., Смирнов В.Ф., Семичева А.С. Биохимические основы грибостойкости полимерных материалов // Микроорганизмы и низшие растения – разрушители материалов и изделий. – М.: Наука, 1979. – С. 16-27.
  9. Строганов В.Ф., Куколева Д.А., Ахметшин А.С., Строганов И.В., Хабибуллин И.Г. Влияние воды и водного раствора карбоновых кислот на свойства эпоксидных полимерных материалов // Клеи, герметики, технологии, 2009, № 4. – С. 27-31.
  10. Пактер М.К., Парамонов Ю.М., Белая Э.С. Структура Эпоксиполимеров. – М.: НИИТЭХИМ, 1984. – 45 с.
  11. Фрейдин А.С. Прочность и долговечность клеевых соединений. – М.: Химия, 1981. – 285 с.
  12. Thomson K.W. e.a. *Polymer Engng. Sci.*, 1984, v. 24, № 16, p. 1270.