

УДК 691.31:339.538:632.952

Хуторской С.В. – аспирант

E-mail: sergeohut@rambler.ru

Ерофеев В.Т. – доктор технических наук, профессор

E-mail: fac-build@adm.mrsu.ru

Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева

Адрес организации: 430005, Россия, г. Саранск, ул. Большевикская, д. 68

Смирнов В.Ф. – доктор биологических наук, профессор

E-mail: protectfun@mail.ru

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Адрес организации: 603950, Россия, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

Повышение биологического сопротивления композитов на основе извести с помощью фунгицидных добавок

Аннотация

Целью работы являлись исследования влияния фунгицидных добавок на физико-механические, грибостойкие и фунгицидные свойства строительных композитов на основе негашеной и гашеной извести. Исследования на прочность, твердость и обрастаемость микроорганизмами проводились с применением стандартных методик. Установлено влияние фунгицидных добавок на свойства композитов на основе извести, проведены испытания на обрастаемость микроорганизмами. В результате введения специальных добавок получены более стойкие к биологическим воздействиям известковые композиты.

Ключевые слова: негашеная известь, гашеная известь, прочность, твердость, биологическое сопротивление, фунгициды.

В настоящее время исследования, связанные с изучением биологической стойкости строительных композитов, являются исключительно актуальными. Разрушения под действием биоповреждений оцениваются миллиардами долларов ежегодно. Биоповреждения строительных конструкций и материалов являются одним из основных факторов, определяющих скорость износа здания или сооружения. Под биоповреждениями понимается разрушение материалов и нарушение работоспособности изделий в результате воздействия на них макроорганизмов (животные, птицы, насекомые, высшие растения), микроорганизмов (бактерии, грибы, актиномицеты) и продуктов их жизнедеятельности [1, 2].

Биологическое воздействие на материалы и конструкции протекает в несколько этапов: вначале на поверхности материала происходит заселение и адсорбция микроорганизмов; затем идет процесс образования колоний микроорганизмов, происходит накопление продуктов их жизнедеятельности; далее уже за счет совместного воздействия на строительный композит микроорганизмов, влажности, температуры, химических агрессивных идет усиление биологического воздействия [2].

На данный момент проблеме биологического воздействия и повышения биологического сопротивления посвящено большое количество работ, изучается влияние микроорганизмов на различные композиционные материалы: цементные, гипсовые, полимерные, на основе смешанных вяжущих. Однако в настоящее время количественные зависимости изменения свойств известковых композитов при воздействии биологических агрессивных сред не исследованы. Не осуществлялся подбор биоцидных составов с применением известковых связующих и не оценивалось их влияние на физико-механические свойства.

Среди различных вяжущих, используемых при приготовлении растворов и бетонов, важное место занимает известь. Широкое ее применение в строительстве обусловлено тем, что она является местным вяжущим веществом. Известь стали применять еще задолго до появления цемента и гипса, долгое время основным вяжущим была именно известь, применение которой относится еще к древности, кроме этого, известь является экологичным материалом. Благодаря хорошему сцеплению известковых растворов с

каменной поверхностью, известь нашла преимущественное применение в качестве вяжущего в штукатурных и кладочных растворах.

Область применения известковых материалов и изделий может быть расширена за счет увеличения масштабов их использования в зданиях с агрессивными средами, например, на предприятиях пищевой, химической, медицинской промышленности, а также в сельскохозяйственных зданиях и сооружениях, где значительную роль в разрушении строительных материалов и конструкций играют микроскопические организмы, для развития и размножения которых здесь создаются благоприятные условия.

Композиты на основе известки, как и многие другие материалы, также подвержены биоповреждениям [3]. Микроорганизмы могут оказывать влияние на отдельные составляющие материалов и использовать в качестве источника питания различные компоненты композита [4, 5]. Скорость протекания процессов коррозии будет зависеть от концентрации ионов агрессивной среды.

Процессы коррозии известковых композитов можно разделить на три этапа [6]. На первом этапе идет взаимодействие цементирующих веществ композита и ионов агрессивных сред. Этот процесс происходит в кинетической области и контролируется скоростью гетерогенных химических реакций на границе фаз, которая зависит от степени поражения композита микроорганизмами, концентрации агрессивной среды и свойств материала. На втором этапе скорость коррозии ограничивается диффузионным процессом. Диффузия ионов будет зависеть от свойств продуктов коррозии, которые покрывают реакционные поверхности и тормозят скорость движения ионов. К третьему этапу концентрация ионов стабилизируется, реакция между ионами агрессивной среды и составляющими композита достигает равновесия.

Скорость процессов коррозии в основном определяется фазовым составом цементирующих веществ в известковом композите, его структурой, формой, дефектами композита, плотностью материала. Скорость коррозии композитов на известковом вяжущем, при длительном действии на них продуктов метаболизма микроорганизмов, будет различна в зависимости от продуктов жизнедеятельности и особенностей композита. Критерием, характеризующим скорость коррозии, также является накопление в материале продуктов реакции жизнедеятельности микроорганизмов.

Воздействие биологически агрессивной среды будет усиливаться с уменьшением плотности материала, вследствие большей поверхности реакций. В композитах с малой плотностью силы адгезии и когезии между частицами значительно меньше, следовательно, взаимодействие агрессивной среды с частицами материала будет происходить гораздо интенсивнее.

Вследствие того, что скорость химической реакции на границе фаз довольно большая, то концентрация взаимодействующих веществ в объеме больше, чем на поверхности, что и будет определять скорость диффузии взаимодействующих агрессивных ионов через пленку.

Скорость химических реакций взаимодействия известкового композита с агрессивной средой будет определяться скоростью диффузии взаимодействующих частиц. При взаимодействии гидратных фаз с агрессивной средой на границе фаз возникает защитная пленка, которая состоит из продуктов коррозии, она в зависимости от реагирующих веществ и продуктов реакций будет иметь различную плотность, толщина этой пленки будет постепенно расти [6].

Необходимо еще при проектировании строительных материалов и конструкций учитывать возможное воздействие на композит биологически активных сред и устранить возможность влияния микроорганизмов на свойства материала. Для повышения долговечности и безопасности существующих строительных конструкций и материалов необходимо применять меры, которые позволят исключить или снизить агрессивное биологическое воздействие. Эти меры могут носить временный и длительный характер.

Для защиты материалов от биологического воздействия, а также для уничтожения микроорганизмов используется ряд физических факторов: электромагнитное и радиоактивное облучение, обработка ультрафиолетом, ультразвуком, электрохимическая защита и т.д., которые относятся к временно действующим мероприятиям. К временно действующим мероприятиям относится также механическое удаление загрязнений путем влажной уборки,

проветривания, очистки воздуха с помощью фильтров и т.д. К постоянно действующим физическим методам защиты от биокоррозии относится поддержание правильного санитарно-гигиенического и оптимального температурно-влажностного режима.

Одним из наиболее эффективных и часто применяемых способов защиты строительных композитов от действия микроорганизмов является применение биоцидных добавок. Их вводят в состав материала при его изготовлении или пропитывают ими материалы.

Биоциды, которые используют для уничтожения микроорганизмов, можно разделить на две группы: фунгициды – для защиты материалов и изделий от повреждения грибами (главным образом, плесневыми); бактерициды – для защиты от гнилостных, слизиобразующих, кислотообразующих и других бактерий. В этой связи исследования, направленные на изучение биологического сопротивления композитов на основе известковых связующих, представляют значительный интерес.

Для проведения испытаний в качестве вяжущих нами были рассмотрены гашеная и негашеная известь, наполнителем служил кварцевый песок с модулем крупности $M_k=1,4$, в качестве фунгицидных добавок использовали добавки ЗАО «Еврохим-1». В качестве активных ингредиентов в добавках содержатся: метилизотиазолинон и бензилизотиазолинон для «Nuosept BM11»; хлорацетамид для «Nuosept CA 24-E»; хлорметилизотиазолинон и метилизотиазолинон для «Nuosept 515N»; бензилизотиазолинон для «Nuosept BT20»; хлорметилизотиазолинон, метилизотиазолинон, этилендиоксидиметанол для «Nuosept B50 SM».

Образцы изготавливались в виде призм размером $1 \times 1 \times 3$ см. Испытания композитов на грибостойкость и фунгицидные свойства проводились в соответствии с ГОСТ 9.049-91. Сущность испытаний заключалась в выдерживании материалов, зараженных спорами плесневых грибов, в оптимальных для их развития условиях с последующей оценкой грибостойкости и фунгицидности. В качестве характеристик для оценки микробиологической стойкости материалов рассматривали обрастаемость грибами, которую определяли испытаниями образцов с использованием питательной среды Чапека-Дока (метод 3) и без дополнительных источников углеродного и минерального питания (метод 1). Результаты испытаний приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Устойчивость композитов на негашеной извести к воздействию микроорганизмов

№ состава	Компоненты	Содержание, мас. ч.	Степень роста грибов, баллы		Хар-ка по ГОСТу
			Метод 1	Метод 3	
1	Известь негашеная Кварцевый песок	100 300	2	4	Грибостоек
2	Известь негашеная Кварцевый песок «Nuosept BM11»	100 300 0,5	0	4	Грибостоек
3	Известь негашеная Кварцевый песок «Nuosept CA 24-E»	100 300 0,5	1	4	Грибостоек
4	Известь негашеная Кварцевый песок «Nuosept 515N»	100 300 0,25	0	3	Грибостоек
5	Известь негашеная Кварцевый песок «Nuosept BT20»	100 300 0,25	1	4	Грибостоек
6	Известь негашеная Кварцевый песок «Nuosept B50 SM»	100 300 0,5	0	4	Грибостоек

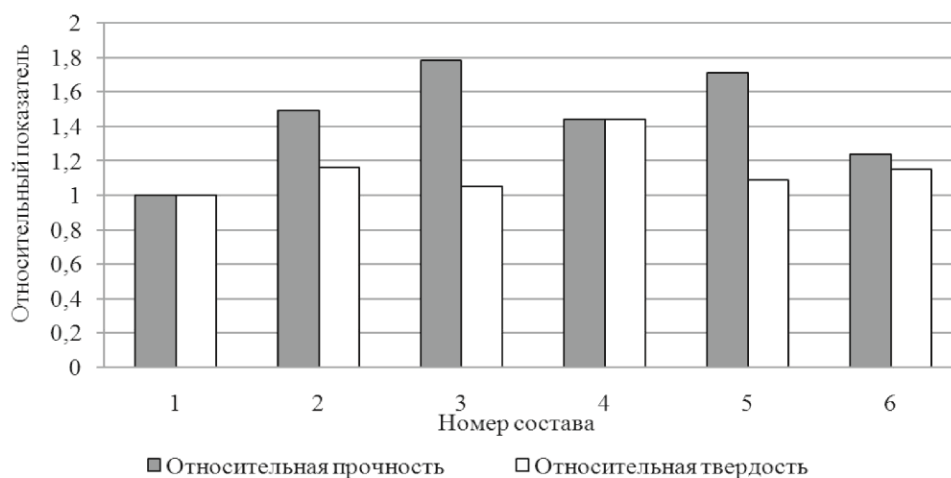
Таблица 2

Устойчивость композитов на гашеной извести к воздействию микроорганизмов

№ состава	Компоненты	Содержание, мас. ч.	Степень роста грибов, баллы		Хар-ка по ГОСТу
			Метод 1	Метод 3	
7	Известь гашеная Кварцевый песок	100 300	3	4	Негрибостоек
8	Известь гашеная Кварцевый песок «Nuosept BM11»	100 300 0,5	0	4	Грибостоек
9	Известь гашеная Кварцевый песок «Nuosept CA 24-E»	100 300 0,5	0	4	Грибостоек
10	Известь гашеная Кварцевый песок «Nuosept 515N»	100 300 0,25	1	4	Грибостоек
11	Известь гашеная Кварцевый песок «Nuosept BT20»	100 300 0,25	0	4	Грибостоек
12	Известь гашеная Кварцевый песок «Nuosept B50 SM»	100 300 0,5	1	4	Грибостоек

Из полученных результатов видно, что введение в состав композитов на основе негашеной и гашеной извести фунгицидных добавок способствует снижению обрастаемости грибами. При введении некоторых фунгицидов степень роста грибов снижается до 0 баллов, что указывает на эффективность использования этих добавок при изготовлении материалов и конструкций на основе извести.

Полученные составы строительных композитов на основе извести с повышенным биологическим сопротивлением могут найти применение в условиях воздействия биологически агрессивных сред. При воздействии агрессивных сред, включая и воздействие микроорганизмов, на строительные композиты, разрушительные процессы обычно начинаются с поверхности. Несомненно, что на скорость проникновения агрессивной среды будут влиять значительное число факторов, которые в конечном итоге и послужат характеристикой для оценки стойкости. Развитие процессов биокоррозии во многом будет зависеть от плотности и прочности строительного композита. В этой связи нами было исследовано влияние фунгицидных добавок на прочность и твердость известковых композитов.



a)

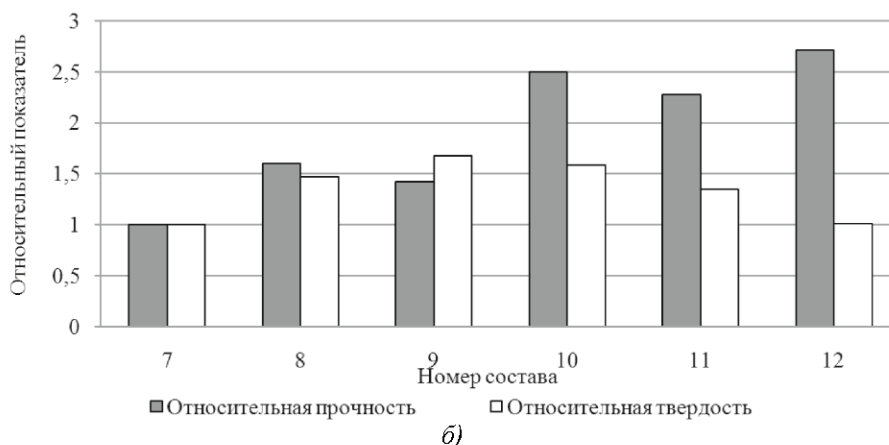


Рис. Изменение относительной прочности и твердости композитов на негашеной извести (а) и гашеной извести (б) при введении фунгицидной добавки

Из графиков видно, что введение в состав композита на негашеной и гашеной извести фунгицидных добавок способствует увеличению прочности и твердости исследуемых композитов. Очевидно, что фунгицидные соединения способствуют улучшению процессов структурообразования материалов.

Таким образом, из полученных данных следует, что композиты на основе негашеной и гашеной извести с фунгицидными добавками являются более прочными и более устойчивыми к воздействию биологически активных сред. Разработанные составы известковых композитов могут применяться в условиях воздействия биологических сред. Введение в состав известкового композита фунгицида не только увеличит срок его службы, но и расширит область применения за счет увеличения физико-механических показателей.

Список литературы

1. Биоповреждения: учеб. пособие для биол. спец. вузов / Под ред. В.Д. Ильичева. – М.: Высшая школа, 1987. – 352 с.
2. Соломатов В.И., Ерофеев В.Т., Смирнов В.Ф. и др. Биологическое сопротивление материалов. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2001. – 196 с.
3. Ерофеев В.Т., Хуторской С.В. Биокоррозия и биостойкость известковых композитов // Материалы III Междунар. науч.-техн. конф. «Биоповреждения и биокоррозия в строительстве». – Саранск, 2009. – С. 78-82.
4. Palmer R., Siebert J., Hirsch P. Biomass and organic acids in sandstone of a weathering building: production by bacterial and fungal isolates // Microbiol. Ecol, 1991, Vol. 21, № 3. – P. 253-266.
5. Popescu A., Ionescu-Homoriceanu S. Biodeterioration aspects at a brick structure and bioprotection possibilities // Ind. Ceram, 1991, Vol. 11, № 3. – P. 128-130.
6. Куатбаев К.К. Силикатные бетоны из побочных продуктов промышленности. – М.: Стройиздат, 1981. – 246 с.

Khutorskoy S.V. – post-graduate student

E-mail: sergeohut@rambler.ru

Erofeev V.T. – doctor of technical sciences, professor

E-mail: fac-build@adm.mrsu.ru

Mordovian State University

The organization address: 430005, Russia, Saransk, Bolshevistskay st., 68

Smirnov V.F. – doctor of biological sciences, professor

E-mail: protectfun@mail.ru

Nizhny Novgorod State University

The organization address: 603950, Russia, N. Novgorod, Gagarina st., 23

Increased biological resistance of composites based on lime with fungicidal additives

Resume

The purpose was to investigate the influence of fungicidal additives on mechanical, fungus-resistant and fungicidal properties of composites based on the construction of quicklime and hydrated lime.

At present the problem of biological corrosion is very important. Organisms susceptible to the ravages of almost all materials. The growth and development of materials to worsen the appearance of the material degrades its performance characteristics. Stability of the composite construction to biological corrosion will depend on the composition of its components.

Lime is widely used in construction for a very long time and was one of the first binders are widely used to bind the individual stones. Currently, it is based are made mortar, concrete, dry mix, however, lime composites are also subject biological corrosion.

Were tested for strength, hardness and accretion by microorganisms using standard techniques. The effect of additives on the fungicidal properties of composites based on lime, and tests on accretion of microorganisms. As a result of special additives produced more resistant to the biological effects lime composites, but this increased performance strength and hardness. More robust construction composites can be used in conditions of biologically aggressive media.

Keywords: quick lime, hydrated lime, strength, hardness biological resistance, fungicides.

References

1. Ilichev V.D. Biodeteriorations: Tutorial for biol. specials universities. – M.: High school, 1987. – 352 p.
2. Solomatov V.I., Erofeev V.T., Smirnov V.F. and others. Biological resistance of materials. – Saransk, Publishers of the Mordovian university, 2001. – 196 p.
3. Erofeev V.T., Khutorskoy S.V. Biocorrosion biostability and lime composites. // *Materiali Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. «Biodeteriorations and biocorrosion in construction»*. – Saransk, 2009. – 292 p.
4. Palmer R., Siebert J., Hirsch P. Biomass and organic acids in sandstone of a weathering building: production by bacterial and fungal isolates // *Microbiol, Ecol*, 1991, Vol. 21, № 3. – P. 253-266.
5. Popescu A., Ionescu-Homoriceanu S. Biodeterioration aspects at a brick structure and bioprotection possibilities // *Ind. Ceram*, 1991, Vol. 11, № 3. – P. 128-130.
6. Kuatbaev K.K. Silicate concrete by-product of the industry. – M.: Stroizdat, 1981. – 246 p.