Денисова Ю.В., канд. техн. наук, доц.,
Полуэктова В.А., канд. техн. наук, доц.,
Строкова В.В., д-р техн. наук, проф.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ФУНГИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИФЕНОЛЬНЫХ МОДИФИКАТОРОВ*

jdenisowa@mail.ru

Исследования показали наличие фунгицидных свойств пластифицирующих добавок на основе оксифенольных олигомеров. Доказано, что оксифенольные олигомеры являются полифункциональными модификаторами бетона. Проведены испытания по определению грибостойкости и фунгицидности цементных образцов с добавками. Представлена оценка по 6-ти балльной шкале (образец/среда) для оксифенольных олигомеров. Изучены зависимости прочности цементных и бетонных образцов с добавками, заражёнными спорами плесневых грибов, в зависимости от времени.

Ключевые слова: *биокоррозия, фунгицидные добавки, суперпластификаторы, грибной мицелий, грибы Aspergillus niger и Penicillium, грибостойкость, полифункциональные модификаторы.*

В настоящее время во многих отраслях промышленности широко используются полимерные, гипсовые, газосиликатные, цементные, бетонные материалы. Ценные физико-механические свойства, которыми они обладают, позволяют использовать их в жестких экологических условиях. Эксплуатация архитектурных и строительных объектов происходит при активном действии температуры, влажности, химических веществ и микроорганизмов окружающей среды. Сочетание благоприятной кислотности и высокой влажности приводит к заселению микроорганизмами поверхности строительных материалов и последующему микрозональному проникновению их вглубь материала, что приводит к преждевременному разрушению изделий. При этом возможно изменение состава и прочности материала, а продукты деструкции материала и жизнедеятельности микроорганизмов могут быть токсичными [1].

Потребность в надежных биокоррозионностойких материалах – постоянный стимул дальнейшего совершенствования технологии производства строительных изделий и материалов. Ущерб, причиняемый биокоррозией, достигает миллиардов долларов в год и продолжает возрастать по мере накопления запасов материалов и изделий. Обладая уникальным ферментативным аппаратом, грибы способны разрушать практически все материалы, на которые попадают их споры, превращая их в простые минеральные соединения. Только наличие в веществе ферментных ядов может приостановить разрушающее действие грибов. На поверхности образцов всегда существуют микроорганизмы в неактивном состоянии. Одним из наиболее распространенных способов защиты материалов от биоповреждений является использование химических соединений, обладающих биоцидным действием.

Для защиты от воздействия плесневых грибов широко используют фунгицидные добавки. Фунгициды наносят на поверхность материала или вводят в его состав на стадии изготовления материала или изделия. Однако использование фунгицидных добавок имеет и существенные ограничения. Многие из применяемых в настоящее время фунгицидов, вводимых в состав материала, ухудшают его физико-механические свойства. Поэтому проблема поиска и разработки новых эффективных фунгицидных добавок, не ухудшающих прочностные показатели строительных материалов, на сегодняшний день остается актуальной задачей.

В ходе исследований была выдвинута гипотеза, что синтезированные в БГТУ им. В.Г. Шухова суперпластификаторы на основе оксифенольных олигомеров, получаемые из отходов производства фенола, резорцина, пирокатехина, обладают фунгицидными свойствами. Предпосылками данного предположения является то, что в структуре всех суперпластификаторов этой серии имеется бензольное кольцо. А фенол сам обладает бактерицидными и дезинфицирующими свойствами. Впервые он был использован в медицине как антисептик Листером в 1867 году. Наличие оксифенольных групп в составе СБ-2А, СБ-3, СБ-4, СБ-5 позволяет предполагать, что они будут иметь фунгицидные свойства.

На основе отходов производств оксифенолов в ходе исследований были синтезированы модификаторы, представляющие собой олигомеры различного состава, строения молекул, с различным количеством функциональных групп. Аббревиатура, используемые мономеры и технологии получения наиболее эффективных по пластифицирующей способности модификаторов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Модификаторы на основе кубовых остатков химических производств

Название модификатора	Используемые мономеры	
	Отход производства, мас.(%)	Конденсирующий агент
СБ-2А	Фенола (фенол (5–7), димеры α-метилстирола (до 29), кумилфенол (25–30), диметилфенилкарбинол (до 10), ацетофенол (10–17), тяжелые смолы (9–25))	Формальдегид
СБ-3	Резорцина (мономерные фенолы (20-40), димерные фенолы (20–35), тримерные фенолы (10–25), резорцин (2–18))	Формальдегид
СБ-5	Резорцина (мономерные фенолы (20–40), димерные фенолы (20–35), тримерные фенолы (10–25), резорцин (2–18))	Фурфурол
СБ-4	Пирокатехина (пирокатехин (15–16), резорцин (2–4), тяжелые смолы (75–80), NaCl (10–15), Na_2SO_4 (10–12))	—

В процессе синтеза происходит поликонденсация молекул резолов, в результате которой оксифенольные ядра связываются между собой метиленовыми группами или простыми эфирными связями. Фенольные гидроксильные группы не участвуют в образовании. Эти выводы основываются на исследованиях отверждения фенольной смолы со стабильным изотопом водорода в гидроксильной группе [2].

Все полученные оксифенольные добавки являются по ГОСТ 24211-2008 пластифицирующими. СБ-2А и СБ-4 отнесен к пластификаторам, а СБ-3 СБ-5 к суперпластификаторам. По пластифицирующей активности они не уступают широко известным отечественным и зарубежным аналогам [3–5].

В тяжелых, мелкозернистых и легких бетонах данные добавки могут регулировать как свойства бетонных смесей, так и свойства затвердевшего бетона. Они предназначены для: улучшения технологических свойств бетонной смеси (повышения удобоукладываемости); регулирования потери подвижности смеси во времени; сокращения продолжительности тепловой обработки бетона; повышения прочности; увеличения морозостойкости, стойкости бетона и железобетона в различных агрессивных средах; повышения защитных свойств бетона по отношению к стальной арматуре; уменьшения расхода цемента; экономии топливно-энергетических ресурсов [6–8, 12–19].

Целью данной работы было выявление фунгицидных свойств оксифенольных олигомеров путем биоцидных исследований. Проведены испытания по определению грибостойкости и фунгицидности цементных и бетонных образцов с полученными добавками, а также для сравнения с известным суперпластификатором С-3 (добавка на основе натриевых солей продуктов конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида) и комплексной пластифицирующей добавкой ЛМГ. Последняя добавка является ускорителем твердения бетона и эффективным пластификатором 2 группы с воздухововлекающим действием и ингибитором коррозии арматуры.

Исследования показали, что стойкость к воздействию плесневых грибов у исследованных образцов с добавками на основе оксифенолов достаточно высока. Являясь типичными гетеротрофами, Aspergillus niger и Penicillium не использует бетоны с оксифенольными добавками в качестве источника питания для своего развития и жизнедеятельности. Все испытанные цементные образцы с добавками серии СБ обладают грибостойкостью и являются фунгицидными, в отличие от аналога – добавки ЛМГ, которая является благоприятной средой для развития плесневых грибов.

Визуальные наблюдения эксперимента по грибостойкости показали, что образцы, изготовленные с суперпластификаторами серии СБ, не обрастают грибным мицелием. За счет адсорбции суперпластификаторов на минеральных частицах, затруднен процесс взаимодействия с кислотами, которые являются продуктами жизнедельности грибов. Таким образом, экспериментальным путем доказано, что оксифенольные олигомеры снижает рост плесневых грибов.

При этом оценка по 6-ти балльной шкале (образец/среда) для ЛМГ составляет 4 / 4–5 балла, а для оксифенольных олигомеров на примере суперпластификатора СБ-3 на основе резорцин-формальдегидных олигомеров - 0 / 0 баллов (табл. 2) [9–11].

Таблица 2

Определение грибостойкости и фунгицидности цементных образцов с добавками

Добавка (вид)	К-во, %	Оценка по 6-ти балльной шкале (образец/среда) в баллах
Контроль	0	2 / 3
ЛМГ	0,3	4 / 4-5
С-3	0,4	0 / 2-3, бок. поверх. 1-2 балла
СБ-3	0,3	0 / 0

Изменение прочности цементных образцов, заражённых спорами плесневых грибов, во времени с различными добавками представлено на рис. 2.

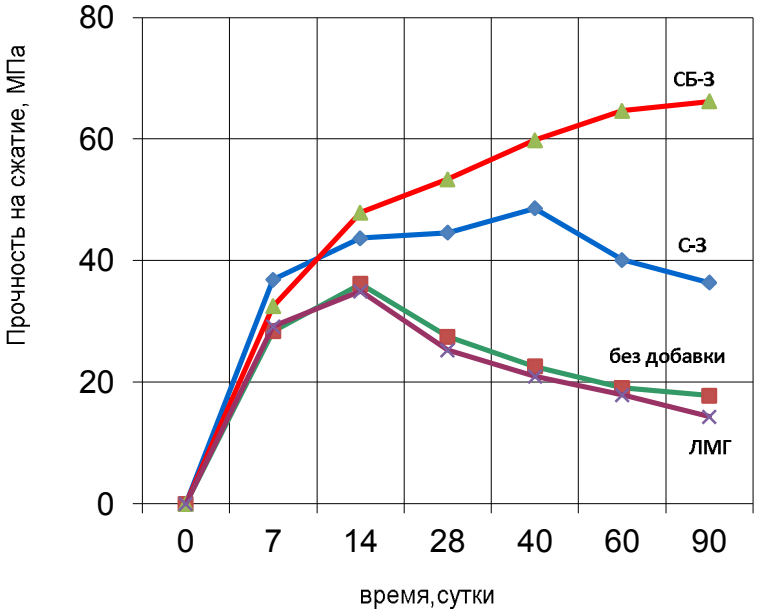

Рис. 2. Изменение прочности цементных образцов во времени с различными добавками (образцы заражали спорами плесневых грибов)

Введение добавки ЛМГ дает некоторое снижение прочности бетона во времени по сравнению с контрольным составом. Образцы с добавкой С-3 показывают большую прочность по сравнению с контрольными образцами, хотя во времени прочность образцов с добавкой С-3 снижается. В тоже время, образцы с добавками на основе оксифенолов показывают устойчивый рост прочности бетона во времени.

Сравнительный анализ прочности контрольных образцов с оптимальным количеством добавок и аналогичных образцов, но заражённых грибами представлен в табл. 3.

Таблица 3

Влияние грибов на прочность образцов

Добавка (вид)	К-во, %	Прочность образцов без грибов Rсж, МПа	Прочность образцов с грибами Rсж, МПа
Контроль	0	59,25	59,00
ЛМГ	0,3	43,7	23,1
С-3	0,4	66,50	63,50
СБ-3	0,3	59,8	66,9

На основании многочисленных экспериментальных данных был сделан вывод: синтезированные добавки на основе оксифенольных олигомеров обладают фунгицидными свойства-

ми и могут быть рекомендованы в качестве фунгицидов, а также позволяют получать бетоны с повышенными прочностными показателями.

Важным показателем биостойкости бетонов является изменение pH водной вытяжки из бетонов с течением времени, так как большая часть грибов размножаясь, приводит к уменьшению значения pH. В процессе жизнедеятельности выделяются продукты биокоррозии, также приводящие к снижению значения pH. Зависимость изменения pH водной вытяжки из бетонов, зараженных грибами, от времени показала, что введение суперпластификатора С-3 приводит к незначительному возрастанию pH по сравнению с контрольным образцом. Введение ЛМГ приводит к снижению биоцидных свойств бетона, значительно снижая значение pH. Это обусловлено тем, что основой строения добавки ЛМГ являются лигносульфонаты, которые служат питательной средой для роста плесневых грибов. В то же время введение суперпластификатора СБ-3 резко снижает падение pH во времени, что обусловлено наличием резольных групп в составе данной добавки. Такое изменение pH позволяет сделать вывод о проявлении фунгицидных свойств добавки.

Изменение прочности цементных образцов во времени с различными добавками (образцы заражали спорами плесневых грибов) показало, что введение добавки СБ-3 показывают устойчивый рост прочности бетона во времени, что обусловлено меньшим воздействием биокоррозии на бетоны с СБ-3 и согласуется с представленными данными по грибостойкости.

Таким образом, применение оксифенольных фунгицидных добавок позволяет устранить воздействие плесневых грибов на бетоны, повысить биостойкость бетонов. Полученные модификаторы-биоциды, предназначенные для улучшения технологических свойств и защиты строительных материалов. Они удовлетворяют токсикологическим, санитарно-гигиеническим требованиям и эффективности не уступают известным добавкам в бетоны, а некоторые даже превосходят.

В настоящий момент наряду с основными продуктами нефтехимического синтеза образуется большое количество побочных и промежуточных продуктов, которые до настоящего времени практически не находят применения и часто рассматриваются как отходы. В связи с этим необходимо одновременно искать пути снижения выхода отходов и методы их переработки в ценные промышленные продукты, что позволит улучшить экологическую обстановку. Поэтому разработка новых технологий и технологических процессов переработки вторичного сырья является важнейшей проблемой промышленной экологии. Сложности поисков путей использования промышленных отходов и побочных продуктов органического и нефтехимического синтеза заключаются в том, что все они, как правило, состоят из смеси углеводородов, различающихся по своему составу, строению и реакционной способности. Разделение же такой смеси на индивидуальные соединения зачастую очень сложная производственно-техническая задача, требующая больших технико-экономических затрат. Поэтому синтез добавок на основе отходов производства оксифенолов без разделения их на отдельные компоненты является перспективным использование отходов вредных химических производств. С другой стороны доказано, что оксифенольные добавки обладают рядом положительных свойств: обладают пластифицирующим действием, водоредуцирующими, антикоррозионными, фунгицидными свойствами, улучшают прочностные показатели и т.п. Таким образом, оксифенольные олигомеры обладают полифункциональным действием, и их можно отнести к полифункциональным модификаторам бетона.

Таким образом, модификаторы на основе оксифенольных олигомеров является добавками, сочетающими эффективные пластифицирующие и фунгицидные свойства, которые можно использовать при изготовлении всех конструктивных элементов зданий и сооружений в условиях биологически активных сред [1, 20].

Как показали лабораторные исследования, введение полифункциональных модификаторов в состав бетона в количестве 0,1-0,25% от массы цемента, полностью подавляет рост плесневых грибов, выделенных с поверхности аналогичных и незащищенных образцов бетонов. Прочностные характеристики цементного камня с исследуемыми добавками при заражении спорами плесневых грибов не снижается, а наоборот несколько увеличиваются за счет увеличения подвижности цементного теста, снижения В/Ц отношения, уменьшения микротрещин в теле бетона и уплотнения его структуры.

**Работа выполнена в рамках научного проекта № 14-41-08015 р офи м при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Белгородской области.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Денисова, Ю.В. К вопросу использования фунгицидных добавок в борьбе с биокоррозией композиционных соединений // Вестник науки и образования Северо-Запада России: электронный журнал, 2015. Т. 1, № 1. URL: http://vestnik-nauki.ru/wp-content/uploads/2015/10/2015-№1-Денисова.pdf.

2. Шварц А.Г., Динзбург Б.Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами // Изд-во «Химия», М., 1972. 224 с.

3. Poluektova V.A., Shapovalov N.A. and Gorodov A.I. Modifiers On The Base Of Oxyphenol Chemical Production Waste For The Industrial Mineral Suspensions // International journal of applied engineering research. 2015. Т.10. №21. С. 42654–42657.

4. Poluektova V.A., Shapovalov N.A., Kosukhin M.M., Slusar A.A. Plasticizing Additives For Water Mineral Dispersions On The Basis Of Oxyphenol Oligomers // Advances in Natural and Applied Sciences. 2014. Т. 8. № 5. С. 373–379.

5. Шаповалов Н.А., Полуэктова В.А., Малиновкер В.М., Крайний А.А., Городов А.И. Регулирование агрегативной устойчивости и реологических свойств дисперсий $CaCO_3$ добавкой на основе отходов производства пирокатехина // Фундаментальные исследования. 2015. № 2–5. С. 948–952.

6. Шаповалов Н.А., Полуэктова В.А. Наномодификатор для цементных смесей и бетона // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2015. № 5. С. 72–76.

7. Полуэктова В.А., Шаповалов Н.А., Слюсарь А.А. Суперпластификатор на основе флороглюцинфурфурольных олигомеров для водных минеральных суспензий. Белгород: Изд-во БГТУ, 2012. 108 с.

8. Слюсарь А.А., Шаповалов Н.А., Полуэктова В.А. Регулирование реологических свойств цементных смесей и бетонов добавками на основе оксифенолфурфурольных олигомеров // Строительные материалы. 2008. №7. С.42–43.

9. Шаповалов Н.А., Слюсарь А.А., Ломаченко В.А., Косухин М.М., Шеметова С.Н. Суперпластификаторы для бетонов // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2001. № 1. С. 29.

10. Шаповалов И.В., Огрель Л.Ю., Косухин М.М., Павленко В.И., Попова Ю.В., Шаповалов Н.А., Слюсарь А.А. Фунгицидный модификатор минеральных строительных композиций. Патент 2235695 РФ // Опубл. 07.10.02 С. 6.

11. Косухин М.М., Шаповалов Н.А., Денисова Ю.В. Вибропрессованные бетоны с различными типами пластифицирующих добавок. // Известия вузов. Строительство. 2007. №6. С. 26–29.

12. Шаповалов И.В., Огрелъ Л.Ю., Косухин М.М.., Павленко В.И., Попова Ю.В., Шаповалов Н.А., Слюсарь А.А. Фунгицидный модификатор минеральных строительных композиций //Экологические системы и приборы. 2006. № 4. С. 50–51.

13. Сулейманова Л.А. Энергия связи - основа конструктивных и эксплуатационных характеристик бетонов // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2007. № 9. С. 91-99.

14. Хархардин А.Н., Сулейманова Л.А., Строкова В.В. Топологические свойства полидисперсных смесей и составляющих их фракций по результатам ситового и лазерного анализов гранулометрии // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2012. № 11-12 (647). С. 114-124.

15. Полуэктова В.А., Шаповалов Н.А., Балятинская Л.Н. Синтез и строение суперпластификаторов на основе оксифенольных олигомеров // Фундаментальные исследования. 2013. № 11–6. С. 1136–1141.

16. Полуэктова В.А., Шаповалов Н.А., Балятинская Л.Н. Адсорбция оксифенолфурфурольных олигомеров на дисперсных материалах // Фундаментальные исследования. 2012. №11–6. С. 1470–1474.

17. Денисова Ю.В., Косухин М.М., Попова А.В., Шаповалов Н.А., Лещев С.И., Каморова Н.Д. Вибропрессованные бетоны с суперпластификатором на основе резорцинформальдегидных олигомеров // Строительные Материалы. 2006. №10. С. 32-33.

18. Лесовик Р.В., Шаповалов Н.А., Денисова Ю.В. Вибропрессованные бетоны с суперпластификатором на основе резорцинформальдегидных олигомеров. Белгород: Изд-во БГТУ, 2006. 136 с.

19. Свид. 2016611705 Российская Федерация. Свидетельство об государственной регистрации программы для ЭВМ. Программа определения прочностных характеристик однородности бетона по прочности / Ю.В. Денисова; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВПО БГТУ им. В.Г. Шухова (RU). – №2015662768; заявл. 23.12.15; опубл. 09.02.16, Реестр программ для ЭВМ. 1 с.

20. Шаповалов Н.А., Полуэктова В.А. Поверхностно-активные модификаторы для водных минеральных суспензий, применяемых в строительной индустрии // В сборнике: Региональная научно-техническая конференция по итогам конкурса ориентированных фундаментальных исследований по междисциплинарным темам, проводимого Российским фондом фундаментальных исследований и Правительством Белгородской области Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. 2015. С. 469–476.

Denisova Y.V., Poluektova V.A., Strokova V.V.

FUNGICIDAL PROPERTIES OXYPROLINE MODIFIERS

Studies have shown the presence of the fungicidal properties of plasticizers on the basis of oxyproline oligomers. It is proved that oxyproline oligomers are polyfunctional modifiers of concrete. The tests for determining the resistance to fungi and fungicides cement samples with additives. Presents an assessment on a 6-point scale (sample/environment) for oxyphenonium oligomers we have Investigated the dependence of the strength of cement and concrete samples with additives, infected with mould fungi spores, depending on time.

Key words: *corrosion, fungicidal admixtures, superplasticizers, mushroom mycelium, the fungi Aspergillus niger and Penicillium, fungal resistance, polyfunctional modifiers.*

Денисова Юлия Владимировна, кандидат технических наук, доцент кафедры архитектурных конструкций.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д.46.
E-mail: jdenisowa@mail.ru

Полуэктова Валентина Анатольевна, кандидат технических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д.46.
E-mail: valpo@freemail.ru

Строкова Валерия Валерьевна, доктор технических наук, проф., директор Инновационного научно-образовательного и опытно-промышленного центра Наноструктурированных композиционных материалов
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.
E-mail: s-nsm@mail.ru