**Введение**

В связи с бурным развитием промышленности резко возросли размеры коррозионных повреждений металлических и неметаллических конструкций и сооружений. Ежегодно в результате коррозии промышленность теряет сотни тысяч тонн металла [1, 2].

Коррозионным разрушениям подвержены подземные, наземные и подводные сооружения (газопроводы, нефтепроводы, бензобаки, тепловоды, кабели, емкости для хранения топлива, насосные трубы, корпуса судов, оградительные морские сооружения и др.).

Убытки, причиняемые коррозией, огромны. По официальным данным они исчисляются миллиардами долларов, фунтов стерлингов, франков, рублей. Так, по данным Le Metayer (1973), общая сумма убытков от коррозии во Франции в конце 50-х годов составляла 8 млрд. новых франков. К настоящему времени эта цифра удвоилась и, по мнению Метайе, будет расти. В среднем потери от коррозии составляют ежегодно 10-15% годового бюджета стран [1, 2].

В последние годы коррозия металлических и неметаллических материалов стала объектом исследования не только материаловедов и электрохимиков, но и микробиологов. Роль биологического фактора в коррозии металлов и повреждениях различных неметаллических материалов трудно преувеличить. Микробному разрушению практически подвергается все, что нас окружает: металл, бетон, стекло, камень, резина, кожа, асфальт, текстиль, пластмассы, смазки и др.

По данным Booth (1964), более 50% коррозионных повреждений трубопроводов может быть отнесено за счет деятельности микроорганизмов, a Butlin и Postgate (1954) приписывают микроорганизмам 3/4 всех потерь от коррозии. В нефтедобывающей промышленности 80% коррозионных разрушений осуществляется сульфатредуцирующими бактериями (Lichtenstein, 1968 а). Коррозионную деятельность микроорганизмов по масштабам можно сравнить разве только с их геологической деятельностью. В зависимости от экологических условий в коррозионном процессе принимают участие различные группы микроорганизмов. Наиболее активными коррозионными агентами являются тионовые и нитрифицирующие бактерии, создающие кислые агрессивные среды, сульфатредуцирующие бактерии - основной агент анаэробной биокоррозии, гетеротрофные микроорганизмы, образующие коррозионно активные метаболиты (NH3, CO2, H2S, органические кислоты). В условиях повышенной влажности и температуры важное место в биоповреждениях материалов принадлежит грибам [1].

# **1. Микроорганизмы – деструкторы лаков и красок**

Рост плесневых грибов на красках проявляется пятнами, и многие разновидности такого плесневого зарастания выпадают в загрязняющий осадок. Часто оба фактора - плесень и небиологические осадки - взаимосвязаны. Осадок дает достаточно питания для развития микроорганизмов. Нарастающая масса микроорганизмов образует подходящую поверхность для скопления еще большего количества загрязнений, а это создает питание другим микроорганизмам и т. д. Таким путем происходит накопление небиологических осадков, включающих в себя и микроорганизмы. Если в это сочетание входит фунгицид, то рост плесени на небиологических осадках значительно ограничен или вообще исключен, в этом случае, несмотря на накапливание загрязнений, рост микроорганизмов тормозится. Обнаружить микробиологические формы в поверхностных загрязнениях на красках часто нелегко. Разработка методики анализа характера загрязнений на лакокрасочном покрытии привела к убеждению, что роль микроорганизмов в этом значительно большая, чем считали прежде [1, 2].

В вопросах повреждения плесневыми грибами лакокрасочных материалов (рисунки 1-3) и защиты их обычно различают: а) плесневение и защиту упакованных лакокрасочных материалов. В этом случае защита необходима только для разбавляемых водой красок, например распространенных сейчас за рубежом эмульсионных или применявшихся раньше казеиновых красок; б) плесневение и защита сухих лакокрасочных пленок, применяемых как для внешних работ, так и для внутренней отделки. В настоящее время решены вопросы, связанные с поражением плесневыми грибами масляных, масляно-смоляных, алкидных и латексных покрытий, применяемых для внешних и внутренних работ.

В случае капельно-жидких эмульсионных красок (в упаковке) установить микробиологическое повреждение нелегко. Если в эмульсию в качестве защитного коллоида вводится казеин, то микробиологическое повреждение проявляется образованием газа и более или менее сильным запахом. Краска может ослизняться. Признаком наибольшего повреждения является желатинизация. Кроме внесения защитных препаратов в краску необходимо в производственном процессе регулярно дезинфицировать и мыть горячей водой емкости, краскотерки и особенно трубопроводы [2, 5].

Рисунок 1 - Рост мицелия на синтетическом кроющем эмалевом лаке печной сушки. Испытывалось в чашке Петри. Инфицировано промытыми спорами плесневых грибов [2]

Одна из разновидностей роста плесени - от субстрата к поверхности пленки, например от поверхности древесины. Иногда плесень не выступает на поверхность покрытия, но все же образует на ней цветные пятна. Так, *Phoma pigmentivora* выделяет в субстрате (древесине) пигмент, растворимый в масляных покрытиях. Если на субстрат нанести масляное покрытие, то выделенный плесенью пигмент проникает в новую пленку, и через некоторое время на поверхности покрытия появляются фиолетовые пятна. Этот тип окрашивания наблюдался особенно в более холодных областях. Применение покрытия, устойчивого к плесневению, не препятствует возникновению такого окрашивания [1].

Рисунок 2 - Рост плесневых грибов на разжиженном битуме. Испытывалось в чашке Петри на агаровой питательной среде. Инфицировано смешанной культурой плесневых грибов[2]

Рисунок 3 - Рост плесневых грибов на буроугольной смоле. Испытывалось в чашке Петри на агаровой питательной среде. Инфицировано смешанной культурой плесневых грибов [2]

Описанные формы роста плесневых грибов (особенно рост гриба внутри пленки) вызывают физические изменения пленки, которая теряет эластичность (вследствие изменения связующего вещества) и устойчивость к действию воды и щелочей, ухудшается ее адгезионная способность (меньшее движение воздуха, большая относительная влажность, например в прачечных, наличие органических остатков от производственного процесса и т.п.). Большинство задач защиты внутренних и наружных покрытий от плесневения решается применением фунгицидов.

Наибольшее влияние на сопротивляемость лакокрасочных покрытий плесневению оказывают связующие вещества, потом пигменты и наполнители (вместе они составляют почти весь сухой остаток пленки). Меньшее влияние (или никакого) оказывают компоненты, содержащиеся в меньшем количестве, например, вещества, полностью улетучивающиеся во время сушки: растворители, разбавители, пластификаторы, сиккативы и др.

Ниже рассмотрена природная устойчивость отдельных веществ, входящих в лакокрасочные материалы.

# **1.1 Природная устойчивость пленкообразующих веществ**

Из компонентов красок пленкообразующие оказывают решающее значение на устойчивость к плесневению. При этом определяющими являются, с одной стороны, химическое строение пленкообразующего вещества, а с другой, - такие физические свойства пленки, как набухаемость, твердость и т. п. Из этих двух факторов важнейшим является химическое строение пленкообразующего вещества. Наглядное доказательство этого - работа Май-ера и Шмидта, установивших количественно сопротивляемость пленкообразующих веществ разного химического строения [1]. Они определили скорость роста 16 различных (чистых) культур грибов на 23 разных пленкообразующих веществах. Для устойчивости пленкообразующего вещества к воздействию грибов решающее значение имеет его химическое строение. Большую устойчивость обнаруживают кислые пленкообразующие вещества, такие, например, у которых пленки возникают в результате окислительного процесса или же образуются кислые продукты под влиянием ферментативного или гидролитического расщепления (фталевая смола, канифоль, суматрский да-мар, манильский копал, пленки древесного и льняного масла, поливинилацетаг). Образование кислых продуктов в пленке сдвигает рН субстрата в область, неблагоприятную для роста плесеней (оптимальное значение рН для роста плесени лежит в слабокислой области, причем минимум и максимум кислотности находятся в широком интервале рН 4 - 8. Слабую устойчивость имеют азотсодержащие вещества: смолы на основе мочевины, костяной клей и вещества ферментативно расщепляющиеся на легко поглощаемые, например глюкоза из декстрина.

Наряду с химическим строением, большое влияние на устойчивость к плесневым грибам имеют и физические свойства пленки. Чем быстрее высыхает связующее вещество, тем быстрее образуется сплошное высохшее покрытие и тем вероятнее, что на его поверхности не появятся зародыши плесени. Кроме того, чем быстрее и лучше твердеет пленка лакокрасочного покрытия, тем меньше она поглотит влаги из воздуха и тем меньше будет плесневеть. Поверхность краски должна быть блестящей и гладкой, так как шероховатые поверхности легко поглощают влагу из воздуха, легко удерживают пыль и другие загрязнения. Следует также исключить связующие, которые по своему химическому строению легко набухают в воде.

Применяемые в качестве связующих вещества можно разделить на следующие группы: высыхающие масла; природные смолы; битумы; синтетические смолы (термопластические и термореактивные); связующие вещества, растворимые в воде [1, 2].

Высыхающие масла. Высыхающие масла (животные и растительные) легко используются плесенями. Склонность их к плесневению в известной мере зависит от того, насколько быстро они высыхают и насколько твердую пленку образуют при окислении, а также от степени чистоты и химических превращений (например, полимеризации, сульфирования), которым они подвергаются до введения в лаки и краски. Относительно медленно высыхающие масла менее устойчивы к плесневению, так как они образуют мягкую пленку, которая быстро увлажняется; кроме того, во время высыхания они могут поглотить большое количество воды. К медленно высыхающим маслам относятся льняное, соевое, перилловое, хлопковое, ворвань и др. Все они - глицериды жирных кислот с двойными несопряженными связями (преимущественно олеиновой, линоле-вой и линоленовой). К быстро высыхающим маслам, более устойчивым к плесневению, относится, например, тунговое, содержащее глицериды жирных кислот с несколькими сопряженными двойными связями.

Содержание загрязнений, особенно белков (слизи), влияет отрицательно на устойчивость масел к плесневению. Поэтому рафинированные масла более устойчивы, чем неочищенные. Полимеризация (загустевание) масла повышает его устойчивость к плесневению и водостойкость. Пленка полимеризованного льняного масла значительно более устойчива, чем пленка из незагущенного льняного масла. Еще больше эта разница у древесного полимеризованного масла, пленка которого набухает еще меньше. Такое же благоприятное действие на сопротивляемость плесени оказывает сульфирование.

Природные смолы. Большинство природных смол обладает значительной сопротивляемостью плесневению [1, 2]. К таким устойчивым смолам относятся: дамаровая канифоль, копалы и особенно шеллак. Интересно, что канифоль очень устойчива, хотя образует относительно мягкую пленку.

Битумы. Природные и искусственные битумы образуют непроницаемые пленки и весьма устойчивы к плесневению. Сопротивляемость битумных лаков можно еще улучшить добавлением некоторых твердых смол, например кумароновых, малеиновых и феноль-ных, очень устойчивых к плесневению.

Синтетические термопластические смолы. Термопласты - основа разных быстросохнущих лаков (лаков, высыхающих только вследствие испарения разбавителей), образующих твердые пленки. Отсюда вытекает их относительно большая устойчивость к плесневению. Самые устойчивые смолы - инденовые и кумароновые, а также хлорированный каучук, для которых характерно образование твердых пленок, отличающихся малой проницаемостью и большой изоляционной способностью. О сопротивляемости виниловой смолы нет единого мнения. Поливинилацетатные пленки плесневеют только при соприкосновении с веществами, склонными к плесневению, в отличие от дисперсий (латексов), плесневеющих при длительном хранении и в отсутствие этих веществ. Среди сложных эфиров целлюлозы ацетат более устойчив, чем нитрат, хотя последний относительно гигроскопичен, ацетобутират целлюлозы устойчивее нитрата. Особенно малую устойчивость нитрата целлюлозы следует объяснить, кроме содержания азота, еще образованием глюкозы при ферментативном расщеплении. Из эфиров целлюлозы метилцеллюлоза очень устойчива к плесневению. Объясняют большую сопротивляемость ме-тилцеллюлозы гидролитическим отщеплением метилового спирта и его окислением в формальдегид или в муравьиную кислоту [1, 2, 5].

Синтетические термореактивные смолы. Термореактивные смолы в чистом виде применяются как связующие вещества для эмалей, твердеющих при нагревании. Они образуют непроницаемую и очень твердую пленку, а поэтому очень устойчивы к плесневению. Кроме того, они не содержат компонентов, пригодных для питания плесеней [2].

Полагается, что некоторые из этих смол, например фенопласты, аминопласты и глифталевые смолы, обладают фунгицидным действием. Майер и Шмидт [2] установили, что фенопласты устойчивы лишь в некоторой степени. Однако, за некоторыми исключениями (силиконовые, эпоксидные смолы, модифицированные фенольными или мочевино-формальдегидными смолами, и некоторые виды мочевино-формальдегидных и меламино-формальдегидных смол, которые сами дают упругую и гибкую пленку), смолы этой группы должны быть модифицированы высыхающими маслами или жирными кислотами таких масел. Необходимо это для того, чтобы образовать жирные лаки, сохнущие на воздухе (окисление), или эмали горячей сушки, отверждающиеся в печи. В этом случае наличие масла уменьшает устойчивость пленки к воздействию грибов. Масло представляет собой легко поглощаемый питательный материал, кроме того, уменьшает твердость пленки и удлиняет срок ее высыхания. Устойчивость таких модифицированных смол всегда намного выше, чем у красок на льняном масле, так как пленки их высыхают значительно быстрее, более тверды и непроницаемы. Модифицированные глифталевые или алкидные смолы, являющиеся смешанными сложными эфирами жирных кислот с двумя двойными связями (линолевой) и многоосновных (фталевой) с высшими спиртами (главным образом, глицерином), не полностью устойчивы. Объясняется это тем, что различные жирные кислоты, служащие для модифицирования, неустойчивы к грибам (кислоты льняного, соевого, подсолнечного, касторового масла, рыбьего жира, таллового масла и т. д.). Точно так же и фенопласты из модифицированной смолы, растворимые в высыхающих маслах, не полностью устойчивы по отношению к грибам, из-за наличия в них жирных кислот. Мочевино-формальдегидный лак применяется обычно в сочетании с алкидной смолой, модифицированной маслом (алкид приготовляется из глицерина и фталевого ангидрида с рицинолевой кислотой), но и он не вполне устойчив.

Пленкообразующие вещества, растворимые в воде. Неорганические связующие, применяемые для приготовления силикатных красок, например жидкое стекло, устойчивы к плесневению. Органические же связующие этой группы - неустойчивы. Сюда относятся камеди, декстрин, желатина, альбумин, казеин и другие вещества животного или растительного происхождения, обычно применяемые для приготовления многих водных покрывных красок (клеевой, темперы, казеиновой), а также в качестве защитных коллоидов для эмульсионных покрывных красок. Склонность их к плесневению вызывается, с одной стороны, легкой усвояемостью их плесневыми грибами, а с другой, - тем, что пленки таких покрытий абсорбируют большое количество воды и набухают в воде.

# **Природная устойчивость масляных покрытий**

При употреблении масляных лаков и масляных покрывных красок всегда особое внимание следует обратить на их устойчивость и защиту от плесневения [1, 3]. Это связано с тем, что они составляют существенную часть всей продукции лаков и красок, и что пленкообразующее вещество у них представлено полностью или частично высыхающими маслами, которые легко усваиваются плесневыми грибами [3, 4]. Проблема плесневения ограничивается только сухой лаковой пленкой, так как обычно растворители масляных красок (скипидар, уайт-спирит, сольвентнафта) устойчивы к плесневению. Разумеется, при высыхании лака защитное действие их уже не помогает. Покрывные краски на льняном масле (олифе), изготовляемые диспергированием пигментов в олифе (или в льняном масле), к плесневению не устойчивы. Устойчивость их можно повысить добавкой полимеризованного льняного и деревянного масел. Тем самым повышается гладкость и водостойкость поверхности перекрытия. В тех случаях, когда имеются условия, благоприятные для поражения плесенью льняномасляных лакокрасочных покрытий, целесообразно вообще к верхнему покрытию добавлять 20-30% полимеризованного масла [2, 3].

Хорошо также вместо льняного масла или олифы брать маловязкое полимеризованное масло, пригодное как для грунта, так и для поверхностного покрытия. Масляные краски на льняном масле, предназначенные к употреблению в условиях, благоприятных для роста плесневых грибов, должны быть обильно затерты с пигментами [2]. Более устойчивы к плесневению, по сравнению с чистыми льняномасляными связующими, масляные лаки, содержащие, кроме масла, трудно поглощаемую грибами смолу. Одновременно повышаются скорость высыхания, твердость пленки и ее водостойкость. К таким продуктам относятся, например, масляные лаки с природными копалами, лаки из фенольных или алкидно-фенольных смол, получаемые в результате нагрева фенольных смол с деревянным маслом, лаки из модифицированных феноло-формальдегидных смол, изготовляемые растворением смол в полимеризованном масле с подогревом, и другие, а также эмалевые краски, приготовленные растиранием тонкого пигмента в масляных лаках.

В дешевых красках олифа полностью или частично заменяется другими связующими веществами, например хлорированным каучуком и бензилцеллюлозой. Таким образом, можно приготовлять краски совсем без масла. С точки зрения защиты от плесневения такая замена только желательна.

Эмульсионные масляные краски также подвержены микробиологическому разрушению. Хотя они менее устойчивы к плесневению, чем эмульсионные краски из синтетических смол, ввиду дешевизны их применяют и сейчас. Малая их устойчивость к плесневению объясняется содержанием животного клея, казеина или камеди (все эти продукты служат эмульгаторами). Устойчивость этих красок к плесневению зависит от защитного коллоида, загустителя и эмульгатора. Хорошим загустителем является метилцеллюлоза, альгинаты и полиакрилаты щелочных солей [2].

# **Микроорганизмы, повреждающие лакокрасочные материалы**

Разрушение лакокрасочных покрытий производят несколько групп бактерий и многочисленные роды грибов. Бактерии и грибы часто взаимодействуют при разрушении покрытий, поэтому одни авторы считают эту взаимосвязь симбиозом, другие же полагают, что плесневые грибы могут расти на покрытиях лишь после того, как покрытие уже частично разрушено бактериями.

Ланг и Клене [2] в результате 2000 испытаний масляных, масляно-смоляных и алкидных пленок установили, что более чем в 95% случаев разрушение наружных красок вызывал гриб Pullularia pullulans, а также Trichoderma species, Diplodia, Hormodendrum, Alternaria, Phoma и др. У внутренних покрытий причины биологического разрушения значительно разнообразнее. Наряду с Pullularia, было найдено много видов аспергиллов, пенициллов, альтернарий, курвулярий и многих других. Наличие отдельных видов определяется особенностями среды.

# **Рост микроорганизмов-деструкторов на лаке**

##### *Aspergillus versicolor.* Через неделю образуются слабые желто-зеленые колонии, сначала редкие. Через 3 недели они становятся более обильными, образуются нормально развитые конидиальные головки, наряду с меньшими, менее развитыми. Цвет поверхности после удаления мицелия серо-зеленый, поверхность разъедена.

*Aspergillus rugulosus.* Разрастание наблюдается через 14 дней. Перитеции не образуются. Спорообразование ограничено, конидиальных головок мало и они меньше, чем на оптимальной питательной среде. После удаления мицелия (через месяц) поверхность лака изъедена.

*Aspergillus tamaril.* Рост, как на битуме. Через месяц заметны разъедание поверхности и коричневая окраска лака.

*Penicillium purpurescens.* Рост очень слабый в виде нитей с серебристым блеском, не образующих спор.

*Penicillium decumbens.* Рост обильнее, чем на поливинилхлориде, споры более светлые. Блестящая поверхность лака после удаления колоний становится матовой.

*Penicillium citreovirido.* Развитие колоний идет медленно. Через 3 недели можно наблюдать малые бугорки желтого мицелия, размером с булавочную головку. Еще через неделю колонии разрастаются, но диаметр их все же не более 2 мм. После удаления поросли видны матовые пятна, более темные в центре, чем по краям.

*Penicillium brevicompactum.* На лаке рост более обильный, чем на поливинилхлориде. Спороносных щеточек больше, спорообразование обильное. После удаления поросли поверхность лака матовая, в некоторых местах разъедена.

*Penicillium biforme.* Гриб образует сплошную белую оболочку, густую и компактную. Спорообразование обнаруживается только на третьей неделе и очень слабое. После удаления поросли заметно разъедание лака.

*Penicillium italicum.* Поросль распространяется медленно, малыми колониями с редкими спорами. Через месяц после удаления поросли цвет лишь немного изменился (сероватый).

##### *Penicillium cyclopium.* Рост очень медленный. Колонии образуются малые (около 1 мм ширины) с хорошо развитым спорообразованием. Через месяц разрастаются до расстояния в 1 еле от источника инфицирования. После удаления пунктирных колоний лак черного цвета, поверхность разъедена.

# **2. Микроорганизмы – деструкторы асфальта**

Далее представлены основные виды плесени, растущие на асфальте и разрушающие его [2].

*Aspergillus versicolor.* Черная окраска становится серой. В комбинации асфальт - хлопок битум исчезает под слоем мицелия, слой хлопка под асфальтом обнажается и быстро затем зарастает. Через 3 недели материал разъеден.

*Aspergillus niger.* Рост распространяется медленно. Через неделю образуются редкие белые колонии с единичными нормально развитыми конидиальными головками. Через 3 недели мицелий более обильный и конидиальные головки многочисленнее, но меньше размером, чем вначале. Окраска становится серой, асфальт крошится.

*Aspergillus pulvierulentus.* Рост очень слабый в виде светло-серого редкого мицелия. Спорообразование слабое на малых одиночных конидиальных головках. Поверхность остается без существенных изменений.

*Aspergillus nidulans.* Мицелий желтый. Через неделю появляются конидиальные головки с хорошим спорообразованием. Образование перитециев - ограниченное. Под микроскопом наблюдается лишь появление обволакивающих клеток. Цвет асфальта переходит в грязно-желтый. Поверхность разъедена.

*Aspergillus rugulosus.* Рост распространяется постепенно, сначала в виде бесплодного мицелия. Через 10 дней волокна сериями начинают соединяться в некоторых точках, но перитеции не образуются, а только возникают участки, похожие на свободно переплетенные склероции. Образуются единичные конидиальные головки, нормально развитые, с хорошим спорообразованием. После удаления поросли (через месяц) асфальт серый, мягкий.

*Aspergillus terricola.* Разрастается через 10 дней далеко от границ инфекции. Образует небольшие конидиальные головки, но многочисленные и с обильным спорообразованием. После удаления поросли (через месяц) поверхность серого цвета и разъедена.

*Aspergillus fumigatus.* Зарастает через 10 дней сначала белым редким мицелием. Через 14 дней обнаруживаются редкие, но хорошо развитые конидиальные головки с обильным спорообразованием. После устранения (через месяц) асфальт разъеден и крошится.

*Penicillium janthinellum.* Через неделю на образце обнаруживаются короткие белые, но образующие спор гифы. За 14 дней эти волокна достигают длины 3-4 мм. Мицелий становится плотнее и компактнее. Через месяц замечается спорообразование. После удаления колоний поверхность матовая, сероватая, в некоторых местах заметно разъедание.

*Penicillium cyaneofulvum.* Через 14 дней на отдельных местах образуются небольшие высокие колонии со спорообразованием в середине. Через 3 недели рост колоний не наблюдается. После удаления мицелия поверхность матовая, сероватая, с серыми пятнами, в некоторых местах заметно разъедание.

*Penicillium viridicatum.* Рост очень медленный. В конце третьей недели на расстояпии около 4 мм от источника инфицирования образуется редкое переплетение мицелия, в котором размещены желтые склероции. После удаления колоний (через месяц) асфальт сероватый и крошится.

*Penicillium crustosum.* Рост первые 2 недели идет очень медленно, но в течение третьей недели заметно ускоряется. После удаления колоний асфальт матовый и разъеден.

# **3. Коррозия каучука**

# **3.1 Природная устойчивость каучука**

Степень микробиологического повреждения каучуковых изделий зависит от многих факторов, из которых главные:

- сопротивляемость отдельных компонентов, т. е. основного каучукового полимера и добавок (например, ускорителей, вулканизаторов и т. д.);

- способ обработки сырых смесей и взаимодействие компонентов смеси во время обработки;

- внешние условия (температура, влажность, микробиологическая активность).

Следует отметить, что на основании изучения отдельных компонентов нельзя заранее предвидеть устойчивость изделий из каучука. Единственным надежным испытанием является проверка конечного изделия. Так, например, известно, что на неопрене-сырце плесени не развиваются, готовые же изделия из неопрена плесневеют. Некоторые смеси не плесневеют в невулканизованном состоянии, а после вулканизации рост плесени на них довольно интенсивный [2].

Рассмотрим природную устойчивость отдельных компонентов и поведение их в резине в различных сочетаниях.

Чистый природный каучук. Уже тот факт, что каучук, вырабатываемый многими растениями, не накапливается в природе, говорит о том, что он подвержен микробиологическому распаду. Установено [1], что чистый природный каучук значительно быстрее окисляется бактериями, чем большинство изделий на его основе. Они объясняют это тем, что в изделиях из каучука молекулы связаны с добавляемыми веществами - и потому более устойчивы к бактериям, - и что некоторые из добавляемых компонентов обладают бактериостатичностью.

Основные полимеры синтетического каучука. Взгляды на устойчивость чистых полимеров, образующих основу синтетического каучука, по литературным данным расходятся между собой. Блейк [1] считает, что основной компонент синтетического каучука инертен и микроорганизмы разрушают лишь годные для питания компоненты, беспорядочно разбросанные в инертном материале. Высказываются другие предположения [2] о подверженности разрушению микроорганизмами основного углеводородного полимера синтетического каучука. Согласно этим данным, ненасыщенные углеводороды разрушаются микроорганизмами значительно легче, чем насыщенные соединения, длинные цепи более уязвимы, чем короткие, и склонность к окислению также зависит от числа боковых цепей; изосоединения обычно легче окисляются бактериями, чем углеводороды нормального строения. Многие виды невулканизованного синтетического каучука в сочетании с противостарителями и антиоксидантами подвержены бактериальному распаду.

Вулканизаторы. Из вулканизующих агентов самый важный - сера. По-видимому, вулканизация уменьшает склонность каучука к плесневе-нию, так как чистый каучук [1, 2] легче окисляется бактериями, чем сырая смесь или вулканизованные изделия.

Ускорители вулканизации. В качестве ускорителей вулканизации применяются органические основания, нитрозосоединения, гуанидины, альдегидамины и соединения, содержащие группу –С-S-. В соединения этого типа входят дитиокарбаматы, тиурамдисульфиды, тиураммоносульфиды, ксантаты, производные дитио- и тритиокислот, тиоазоловые ускорители и др.

В резине содержится от 1 до 5% ускорителей. В числе названных ускорителей некоторые обладают фунгицидными и бактерицидными свойствами, например, диметилдитиокарбамат цинка, диметилдитиокарбамат свинца, дибутилдитиокарбамат цинка, дибутилдитиокарбамат натрия, меркаптобензтиазол, его цинковая соль, бензтиазолдисульфид, тетраметилтиурамдисульфид, диатодилгуанидин и др.

До настоящего времени мало работ, характеризующих эффективность действия этих соединений в связанном с каучуком состоянии.

Биери [2] показал, что значительной устойчивостью к плесневению обладает бутилкаучук, вулканизованный тетраметилтиурамдисульфидом, и что это свойство вызывается именно его присутствием.

Противостарители, ингибиторы и антиоксиданты. В качестве таких компонентов смесей в промышленности применяются воски, фенолы, первичные ароматические амины, аминофенолы, фенолоаминовые соли, альдегидамины, вторичные алкилариламины, замещенные дифениламины, вторичные нафтиламины, бензимидазолы и другие вещества.

Хотя эти соединения предотвращают самоокисление резины, а некоторые антиокислители обладают гербицидными свойствами, они не препятствуют росту микроорганизмов, по-видимому, вследствие малой концентрации и характера их связи с каучуком. Гелиозон (специальный вид углеводородного воскоподобного вещества) сильно плесневеет, легко образует налеты на поверхности резины и способствует значительному обрастанию резины плесенью.

Мягчители. В качестве мягчителей применяются стеариновая кислота, смолы, растительные и минеральные масла и т. п. Воски, например азокерит и парафин, применяются для изоляции кабелей. Каменноугольная смола используется в производстве резиновой обуви.

Парафиновый воск плесневеет очень быстро. Поэтому приналичии большого содержания парафина в резине наблюдается склонность ее к микробиологическому повреждению.

Пигменты и наполнители. Для резины применяются следующие пигменты и наполнители: сажа (газовая и ламповая), окись цинка, основной карбонат магния, некоторые глины, мел, окись железа, хромат цинка, окись свинца, окись титана, литопон, тяжелый шпат, берлинская лазурь, слюда, металлы, балата, гуттаперча, текстиль, шерсть и др.

# **3.2 Рост грибов на каучуке**

*Aspergillus versicolor.* Через неделю обнаруживается рост с нормальными, но редкими конидиальными головками. Через 3 недели рост усилился лишь незначительно. После удаления мицелия черная резина в местах роста имела серый цвет.

*Aspergillus violaceofuscus.* Очень слабая низкая поросль, конидиальные-головки мало развиты. После удаления с поверхности изменение цвета не обнаруживается.

*Aspergillus restrictus*. Через 14 дней обнаруживается слабый рост белых нитей на границе инфекции, а через 3 недели происходит спорообразование. Через 6 недель колонии несколько расширились и спорообразование увеличилось. После удаления поросли цвет резины несколько светлее.

# **4. Коррозия пластмасс**

# **Природная устойчивость пластических масс**

Порча изделий из пластических масс, вызываемая плесневыми грибами, обычно не так велика и интенсивна, как изделий из органических природных материалов. В некоторых случаях, особенно при использовании неустойчивых примесей, развитие плесеней бывает обильным и вызывает изменения свойств пластических масс. С начала роста плесени ее влияние на субстрат зависит от окружающей влажности. Росту культуры плесени способствуют конденсации водяных паров и скопление влаги на поверхности материала. Некоторые пластические массы уже под влиянием повышенного влагосодержания значительно изменяют свои свойства. К этому добавляется химическая коррозия пластиков, вызываемая продуктами обмена веществ плесневых грибов и приводящая, например, к снижению у материала предела прочности при растяжении, гибкости и т. д. Благодаря свойственной пластическим массам проводимости микробный налет повышает электропроводность материала и уменьшает сопротивление его действию ползучих электрических токов. Это наблюдается даже в тех случаях, когда плесень заметна еще только под микроскопом. Колонии плесеней в то же время аккумулируют механические загрязнения из воздуха, что значительно влияет на свойства материала и делает его питательным субстратом для роста других микроорганизмов. Ниже приведены виды плесеней, выделенные из двух пластиков - бакелита и поливинилхлорида и описаны формы их роста и влияние на материалы, изученные в результате лабораторного исследования [1, 2].

# **4.2 Рост грибов на бакелите**

*Aspergillus versicolor*. Гриб разрастается через неделю. Образует редкий желто-серый мицелий с нормально развитыми конидиальными головками. После удаления мицелия остаются грязные желто-зеленые пятна. Через 3 недели заметно разъедание поверхности.

*Aspergillus niger* Рост распространяется далеко от источника инфицирования, но поросль редкая с малым числом конидиальных головок. Через 3 недели мицелий становится гуще, но спорообразование не увеличивается. После удаления плесени поверхность образца матовая.

*Aspergillus nidulans* Мицелий редкий, но с обильным спорообразованием. Образование перитециев хотя и не вполне ограничено, но меньше, чем на оптимальной питательной среде.

*Aspergillus rubber* Рост очень медленный. Распространяется в виде длинных розовых волокон. Через 14 дней обнаруживаются малые конидиальные головки со слабым спорообразованием. После устранения поросли поверхность остается не поврежденной.

*Aspergillus chevalieri* Рост медленный, редкий, спорообразование ограниченное, перитеции не образуются. Гриб растет скорее в виде желтоватого мицелия. После удаления поросли (через месяц) заметно разъедание поверхности.

*Aspergillus amstelodami* Растет очень хорошо. Уже через неделю выходит за пределы границы инфицирования. Образование конидиальных головок идет хорошо, но они меньше, чем на хлопке. Спорангии желто-зеленые, обильные. После удаления поросли (через месяц) заметно разъедание поверхности.

*Aspergillus sclerotiorum* Рост идет очень медленно в виде склероциаль-ного белого мицелия, с одиночными светло-коричневыми конидиальными головками и слабым спорообразованием. Через месяц заметно разъедание поверхности.

*Aspergillus tamarii* Зарастает через 2 недели компактным коричневатым мицелием. Конидиальные головки немногочисленны, но полностью развиты, с обильным спорообразованием. После удаления поросли цвет материала более светлый, а поверхность разъедена.

*Penicillium purpuragenum* Рост обнаруживается через 14 дней. Образуется сплошной, низкий покров с темно-зелеными спорангиями. Через месяц образец зарастает тонким низким покровом, который легко стирается. Поверхность образца не матовая коричневатая.

*Penicillium rugulosum* Рост медленный, не сплошной, поросль редкая, спорообразования не заметно. У мицелия желто-зеленая окраска. Поверхность после удаления поросли матовая, серая.

*Penicillium nigricans* Рост обнаруживается через 14 дней в виде малых редко сплетенных между собой колоний (диаметр 3 *мм)* от темно-серого до черного цвета. Через 3 недели колонии гуще, но по размеру мало увеличиваются. После удаления поросли наблюдается заметное разъедание поверхности.

*Penicillium brevicompactum* Рост лучше, чем на поливинилхлориде, но колонии не компактны. Гриб растет в виде длинных серебристых волокон, из которых вырастают короткие веточки спороносцев с обильным спорообразованием. После удаления колонии (через месяц) поверхность остается коричневатой и матовой.

*Penicillium commune* Рост медленный, редкий. Через 14 дней на длинных гифах обнаруживаются спорангии. После удаления колонии через месяц поверхность образца матовая и местами разъедена.

*Penicillium viridicatum* Рост, как на асфальте. После удаления поросли образец заметно разъеден в отдельных участках под склероциями.

*Penicillium palitans* Разрастание начинается в конце второй недели. Сначала по образцу распространяются длинные волокна без спорангиев. Позднее в некоторых местах образуются малые скопления длинных воздушных гиф, но спорообразование все же не наступает. После удаления колоний заметна серая окраска бакелита и разъедание поверхности.

*Penicillium crustosum*Через 3 недели развитие культуры, как на бумаге, но поросль не так компактна и спорообразование слабее. После удаления колоний поверхность бакелита матовая и разъеденная.

# **4.3 Рост грибов на поливинилхлориде**

*Aspergillus carbonnarius* Мицелий редкий, низкий, желтоватый. Из него вырастают единичные длинные стерильные волокна. Спорангии не обнаруживаются. Образец после удаления мицелия остается без изменения.

*Aspergillus tamarii* Рост на границе посева обнаруживается через 14 дней. Образуется компактный коричневатый мицелий с многочисленными, но малыми головками. Спорообразование обильное. После удаления поросли цвет материала коричневатый, поверхность разъедена.

*Penicillium decumbens* Рост слабый, спорангии темно-оливковые, по мере роста образца становятся серыми.

*Penicillium rugulosum.* Рост медленный, поросль редкая. Только в конце становится гуще на некоторых участках и напоминает свободно переплетенные склероции. Цвет мицелия светлый, серый. Образец после удаления поросли матовый, грязно-коричневый.

*Penicillium nigricans.* Рост очень медленный, редкий, колонии маленькие. Цвет спорангиев темно-зелено-коричневый. Через 4 недели поверхность под порослью темно-коричневая и матовая.

*Penicillium chrysogenum.* Очень слабая редкая поросль. Плодоносные волокна длиной ~2 ммна большом расстоянии друг от друга. Кисточки слабо развиты, с малыми спорангиями. Через месяц после удаления поросли обнаруживается лишь слабо-желтоватая окраска поверхности.

*Penicillium brevicompactum*. Разрастается медленно. Через 3 недели образуется редкий мицелий с единичными плодоносными волокнами и темно-зелеными спорангиями. После удаления мицелия поливинилхлорид имеет серую окраску и матовую поверхность.

*Penicillium viridicatum* Рост медленный. Лишь в отдельных точках вырастают длинные желтоватые волокна без спорангиев. После удаления поросли образец сероватый.

# **4.4 Фунгициды для защиты пластических масс**

Число фунгицидов, применяемых для защиты пластических масс, невелико. Объясняется это тем, что при изготовлении и обработке пластические массы подвергаются воздействию высоких температур, допускаемых лишь для немногих фунгицидов. Так, температура прессования для фенопластов 150-170°С, для поливинилхлорида 150°С, температура желатинизации поливинил-хлорида (в смесителях) 150-170°С. Стадия завершения желатинирования поливинилхлорида и смешанных с ним полимеров протекает при 160-180°С и выше [2, 5]. Поэтому выбираются такие фунгициды, у которых температура распада выше указанных температур и которые не улетучивались бы при обработке, например при прессовании. Кроме того, можно применять лишь те фунгициды, которые при этих температурах не взаимодействуют с другими компонентами пластических масс, что могло бы снизить их фунгицидную активность.

Кроме химической и тепловой устойчивости от фунгицида в пластических массах требуется еще способность эффективно защищать материал от плесневения при возможно малой концентрации, так как большая дозировка фунгицида может отрицательно сказаться на механических, электрических и других физических свойствах пластических масс. Далее, от фунгицида требуется нерастворимость в воде, чтобы он не вымывался. В пластической массе и по возможности в природном состоянии фунгицид должен быть безвредным.

Если в природном состоянии фунгицид вреден, то его можно применять для пластических масс только в малых количествах. Если к пластической массе предъявляются еще особые требования в отношении электроизоляционных и диэлектрических свойств, то фунгицид должен быть неполярным соединением. Необходимо, чтобы фунгицид был хорошо совместим с пластической массой, причем не только с полимером, но и со всеми его компонентами. Поэтому следует выбирать такой состав пластической массы, который максимально обеспечивал бы совместимость с фунгицидом. Для получения максимального эффекта в готовом изделии необходимо, чтобы в производственных условиях проводилась сравнительно несложная обработка фунгицидом. В этом смысле существенны такие свойства фунгицида, как легкая растворимость в органических растворителях, пластификаторах, маслах и других компонентах пластической массы, способность давать тонкую дисперсию или эмульсию и т. п. С точки зрения экономики необходимо, чтобы внесение фунгицида не вызывало бы значительных изменений в производстве. Все эти требования и ограничивают в большей степени число фунгицидов, применяемых для пластиков.

Пригодные для пластиков фунгициды можно разделить на три группы: органические соединения ртути; прочие металлорганические соединения; органические соединения.

Ниже будут рассмотрены наиболее известные из этих фунгицидов.

# **5.** **Фунгициды для Penicillium и Aspergillus**

Рассмотрим наиболее активные по отношению к пенициллам и аспергилам фунгициды.

Неорганические фунгициды. К эффективным неорганическим фунгицидам относятся, в частности, уранилнитрат и сулема. Эти соединения были очень активны при защите электроизоляционных лаков, испытанных непосредственно в тропических джунглях [2, 5]. К некоторым материалам добавляют соединения цинка - фтористый, кремнефтористый, борат и бензоат, но они не обладают такой эффективностью, как первые два. Еще меньшей активностью, по сравнению с упомянутыми соединениями цинка, обладает салицилат цинка (органический фунгицид).

Органические фунгициды. Органические неметаллические фунгициды представляют собой очень пеструю группу, содержащую несколько эффективных фунгицидов. Ни один из них, однако, не может равняться по эффективности с самым активным фенилртутным соединением или 8-оксихинолинатом меди. Эффективные концентрации значительно выше. Очень часто применяется салициланилид, считающийся одним из эффективных неметаллических фунгицидов.

Салициланилид эффективен только в концентрации 8%. Он образует налет на сохнущей пленке, быстро улетучивается из сухой пленки при повышенной температуре (выше 85° С). В то же время не токсичен, как, например, пентахлорфенолят, и поэтому был рекомендован в качестве фунгицида [2, 5]. Применяется индивидуально (в концентрации 8%) и в сочетании с о-бензолсульф-имидом фенилртути. Наряду с салициланилидом часто применяются хлорированные фенолы, особенно пентахлорфенол.

2,4,5-Трихлорфенол, 2,3,4,6-тетрахлорфенол и пентахлорфенол представляют собой эффективные фунгициды. При нормальной температуре это - твердые кристаллические вещества. Растворяются в маслах и в лаковых растворителях (спиртах, эфирах, некоторых кетонах, ароматических и алифатических углеводородах, диоксане и др.). Пентахлорфенол применяется в 15%-ной концентрации.

Пентахлорфенолят натрия легко растворим в воде, что следует учитывать при его употреблении, токсичен. Активными фунгицидами являются также n-толуолсульфонамид, аммонийтиоцианат, n-хлорфеноксиуксусная кислота, циклогексилтиоцианоацетат, 2,3-дихлор-1,4-нафтохинон и гидразинсульфат [5].

Органические соединения ртути. Наиболее оправдавшими себя для защиты пластических масс и каучука органическими соединениями ртути оказались соли фенилртути, а из них особенно - салицилат, фталат, о-бензосульфимид, ацетат и стеарат.

Салицилат фенилртути. Этот фунгицид особенно пригоден для защиты пластических масс, так как обладает большой фунгицидной активностью, нерастворим в воде, относительно нетоксичен, неполярен, термо- и химически устойчив. Однако он плохо растворим в обычных растворителях. Так, в 100 ч. спирта, ацетона, бутилацетата или этилацетата растворяется не более 1 ч. салицилата фенилртути. Он нерастворим также в большинстве обычных пластификаторов (дибутил-фталат, диэтилфталат, диметилфталат, трибутилфосфат и др.). Салицилат фенилртути может быть внесен с пластификаторами триарилфосфатного типа в концентрации порядка 10 вес. %. Соединения такого типа - трикрезилфосфат, трифенилфосфат и три-(гетретобутилфенил)-фосфат.

8-оксихинолинат меди. Это известный фунгицид и бактерицид, пригодный по своим свойствам для защиты пластических масс. Обладает большой фунгицидной активностью, нерастворим в воде, безвреден, неполярен, термо- и химически устойчив. В литературе приводится особенно часто как фунгицид для поливиниловых пластических масс и, в первую очередь, для поливинилхлорида.

О значении оксихинолината меди можно судить на основании того, что из поливинилхлорида и его сополимеров с винилацетатом изготовляется искусственная кожа на основе ткани, служащей носителем для пластической массы. Поскольку при производстве по-ливинилхлоридных смесей часто применяют пластификаторы или стабилизаторы природного происхождения, а ткань бывает также растительного и животного происхождения, то изделие может оказаться склонным к плесневению (особенно, если поливинил-хлорид применяется в виде дисперсии). Поэтому желательно, чтобы пластические массы были обработаны фунгицидами. В то же время известно, что 8-оксихинолинат меди плохо совместим с поливинилхлоридными пластическими массами. Фунгицид, внесенный даже в малых дозах (0,2 вес. %) в пластифицированный поливинилхлорид, в течение нескольких часов кристаллизуется или образует налеты на поверхности. В литературе указываются способы улучшения совместимости 8-оксихинолината меди с поливинилхлоридными пластическими массами. Этот фунгицид применяется также и для защиты прессовочных композиций - феноло-формальдегидных, меламино-формальдегидных, мочевино-фор-мальдегидных и меламино-мочевино-формальдегидных с минеральными и органическими наполнителями. Для получения оптимального действия против плесеней необходима концентрация 1-1,5% (от веса прессовочной композиции).

# **Заключение**

В этой работе была охарактеризована микробиологическая коррозия лаков, красок, асфальта, каучука, пластмасс. В зависимости от своих составляющих, лаки и краски, пластмассы и каучук в разной степени подвержены микробиологической коррозии.

Наиболее распространенные деструкторы – грибы родов *Penicillium* и *Aspergillus.* Для разных их видов описан характер роста.

Для борьбы с микробиологической коррозией, наносящей ущерб зданиям, сооружения и различным изделиям, используются специфические вещества – фунгициды, которые могут быть различного происхождения (органического и неорганического). В данной работе рассмотрены те из них, которые наиболее активны в отношении грибов родов *Penicillium* и *Aspergillus.*

# **Список использованных источников**

1. Микробная коррозия и ее возбудители / Андреюк Е.И., Билай В.И., Коваль Э.З., Козлова И.А. - Киев : Наук. думка, 1980.- 288 с.

2. Благник Р., Занова В. Микробиологическая коррозия. - М.: Химия, 1985. – 224 с.

3. Шлегель Г. Общая микробиология. - М.: "Мир", 1987. – 455 с.

4. Микробиология./Под ред. А.А. Воробьева. - М.: Медицина, 1994. – 288 с.

5. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений. В 2 томах. Том 2. Справочник. Под редакцией Герасименко А.А. - М.: Машиностроение, 1987.- 784 с.