

多霉净对丙烯酸系乳胶漆涂料的防霉作用

李树正 张素华 刘丽华*

(南开大学元素有机化学研究所, 天津)

摘要 多霉净对多种霉菌及细菌具有良好的抗菌活性,与进口防霉剂 N-54-D 及 SN-215 相比,对主要霉菌毒力作用的顺序是,多霉净 > N-54-D > SN-215; 对主要细菌的毒力顺序是,多霉净 > SN-215 > N-54-D。涂料贮存实验与离体毒力测定结果一致。经定期活菌数分离、浊度比较及粘度测定,证明多霉净具有优良的防腐作用,效果明显超过进口防腐剂 SN-215。采用铝板法及培养皿法进行漆膜接种试验,多霉净效果超过 N-54-D。多霉净对乳胶漆粘度、耐热性、耐碱性及其它各项检验指标均无明显影响。

关键词 防霉剂; 涂料

丙烯酸系乳胶漆是一种迅速发展起来的涂料品种。由于它特有的耐水性、耐候性及流变性,使其成为一种使用范围极其广泛的涂料。但是,由于本身含有较多的水份及增稠剂、分散剂、消泡剂等多种可被微生物利用的营养成分,只要具备一定的温度、湿度,微生物便迅速繁殖,使涂料腐败变质,粘度受到破坏, pH 值发生变化,漆膜生霉而失去应用价值。寻找高效的防霉剂是丙烯酸乳胶漆生产制造及贮运过程中急需解决的问题。历来使用的防霉剂有的效果不甚理想,有的毒性较高。目前生产上使用的防霉剂多采用进口的 Nopocide SN-215 [六氢-1,3,5-三(2-羟乙基)均三嗪,简称 SN-215] 及 Nopocide N-54-D (四氯间苯二腈,简称 N-54-D)。前者主要用于防止因细菌引起的腐败,后者主要用于霉菌引起的涂膜霉变。

作者曾报导多霉净对感光胶片具有良好的防霉作用^[1]。进一步研究表明,该药剂对丙烯酸系乳胶漆具有优良的防霉(腐)作用。其效果超过进口药剂 SN-215 和 N-54-D。

材料和方法

1. 供试药剂

多霉净 (3-羟基异噻唑): 南开大学元素有机化学研究所合成。

SN-215 50% EC: 美国大祥美华有限公司生产的商品化产品。

N-54-D 54% EC: 同上。

2. 供试菌种: 见表 1。菌种均由中国科学院微生物研究所提供。

3. 供试丙烯酸乳胶漆标准品: 天津油漆总厂涂料研究所制备。

4. 活菌数计数法: 取供试样品 1g 用稀释法平板计数,在 37℃ 恒温培养 48 小时,计算各处理活菌数,求出每克样品活菌数。

5. 霉菌混合孢子悬浮液的配制: 将预先培养的供试霉菌斜面分别加入 10ml 灭菌蒸馏水,

* 刘丽华同志为天津油漆总厂涂料研究所工作人员; 石素娥、程俊然同志为本试验提供药样并协助试验, 谨致谢意。

表1 多霉净、SN-215、N-54-D 的抗菌谱

供试菌	MIC (ppm)		
	多霉净	SN-215	N-54-D
多主枝孢 (<i>Cladosporium herbarum</i>)	16.25	>500	62.5
黄曲霉 (<i>Aspergillus flavus</i>)	125	250	125
黑曲霉 (<i>Asp. niger</i>)	62.5	250	125
康宁木霉 (<i>Trichoderma kōningii</i>)	12.5	>500	125
枝孢霉 (<i>Penicillium steckii</i>)	31.25	>500	62.5
桔青霉 (<i>P. citrinum</i>)	62.5	>500	125
拟青霉 (<i>Paecilomyces varioti</i>)	62.5	>500	125
变形杆菌 (<i>Proteus sp.</i>)	125	125	>500
大肠杆菌 (<i>Escherichia coli</i>)	15.6	125	>500
巨大芽孢杆菌 (<i>Bacillus megatherium</i>)	7.9	62.5	31.25
蜡状芽孢杆菌 (<i>B. cerium</i>)	62.5	250	250
枯草杆菌 (<i>B. subtilis</i>)	7.9	62.5	31.25
金黄色葡萄球菌 (<i>Staphylococcus aureus</i>)	62.5	500	>500
乳杆菌 (<i>Lactobacillus sp.</i>)	15.6	250	>500

成。

结 果

(一) 多霉净对常见工业霉菌及细菌的抗菌活性

采用划线法^[2]分别测定多霉净、SN-215 及 N-54-D 对供试细菌、霉菌的最低抑菌浓度 (MIC)。制成三种防霉剂的抗菌谱(表 1)。从表中可知,多霉净对多种霉菌及细菌具有良好的抗菌活性。对霉菌毒力顺序是:多霉净>N-54-D>SN-215;对细菌的毒力顺序是:多霉净>SN-215>N-54-D。

(二) 多霉净对丙烯酸乳胶漆的防腐作用

于制漆前将多霉净水溶液及 SN-215、N-54-D 乳液按一定量加入增稠介质中而后加入浆料制成含药乳胶漆。将调制好的涂料分装在 1000ml 容器内(不加盖),然后存放在 28—30℃、湿度为 95% 的保湿器内,定期对各处理进行活菌分离计数,保存一年后,用 72-1 型分光光度计分别对各处理上清液进行浊度比较,同时对各处理进行粘度测定,与最初粘度相比较,求出粘度下降百分率。上述处理同时在室内自然条件下保存,一年后进行活菌分离计数,同时进行粘度测定,结果列于表 2、表 3 及图 1。

用接种环在斜面表层轻轻涂擦制成孢子悬浮液。然后将各种霉菌孢子悬浮液等量混合制

表2 强化条件下多霉净等药剂的防腐作用*

药剂	浓度 (%)	活 菌 计 数						透射比 (%)**	粘度下降 (%)
		2 月后		4 月后		12 月 后			
		菌数/克	抑制(%)	菌数/克	抑制(%)	菌数/克	抑制(%)		
多霉净	0.1	0	100	4×10 ⁸	94.1	5×10 ¹⁰	87.5	80	73.9
	0.2	0	100	1×10 ⁸	98.5	4.3×10 ¹⁰	89.3	—	—
	0.4	0	100	0	100	1.7×10 ¹⁰	95.8	—	—
SN-215	0.1	30×10 ⁶	51.6	70×10 ⁸	0	84×10 ¹⁰	0	12	96.8
	0.2	1×10 ⁶	98.4	64×10 ⁸	5.8	51×10 ¹⁰	0	—	—
	0.4	0	100	34×10 ⁸	50.6	44×10 ¹⁰	0	—	—
N-54-D	0.1	58×10 ⁶	6.5	78×10 ⁸	0	47×10 ¹⁰	0	9	91.8
	0.2	50×10 ⁶	19.4	66×10 ⁸	2.9	43×10 ¹⁰	0	—	—
CK	—	62×10 ⁶	—	68×10 ⁸	—	40×10 ¹⁰	—	8	89.0

* 85 年 11 月贮存 T: 28—30℃ RH: 95%

** 波长: 550nm

表3 自然条件下多霉净的防腐作用

药 剂	浓度(%)	活菌数/克	抑制率(%)	粘度下降率(%)
多霉净	0.1	2.7×10^{10}	91.6	45.6
	0.2	3×10^{10}	90.6	18.5
SN-215	0.4	46×10^{10}	0	56.0
CK		32×10^{10}		65.4

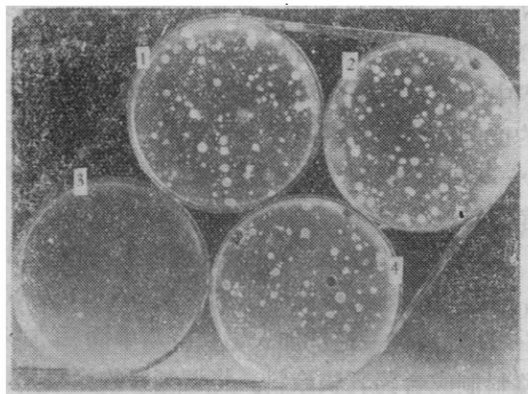


图1 多霉净对丙烯酸乳胶漆的防腐作用

(1985年11月保存,1年后分离)

1. N-54-D(0.1%), 2. SN-215,
3. 多霉净(0.1%), 4. 对照

从表2可以看出,在强化条件下贮存两个月后,多霉净各处理均未分离出细菌,抑制率100%,四个月活菌数开始增加,但抑制率仍维持在94.1—100%。一年后各处理抑制效果下降到87.5—95.8%。但从外观上看,多霉净各处理仍呈现乳白色、不腐败、无异味;浊度测定,透射比明显高于对照及其它药剂。SN-215贮存两个月后,0.1%浓度仅有51.6%的抑制作用,而0.2—0.4%浓度时效果明显,抑制率可达98.4—100%,但4个月后各浓度效果明显下降,一年后彻底腐败。N-54-D贮存两个月后,无论从活菌记数结果,还是从透射比及外观上来看与对照均无明显区别。粘度测定结果与上述分离结果也基本一致。贮存一年后供试三种药剂粘度下降率以多霉净最小,为73.9%。SN-215、N-54-D与对照区别不大,下降率分别为96.8%、91.8%、89.0%。可见各处理粘度下降速率与细菌的增殖有一定的相关性。

自然条件下的保存试验,无论从活菌计数还是从粘度下降速率来看,均与强化条件试验

结果一致。即多霉净防腐效果明显优于SN-215及N-54-D。

表4 多霉净等药剂的防霉作用*

药 剂	浓度(%)	严重度分级**	
		培养皿法	铝板法
多霉净	0.05	1	0
	0.1	0	0
	0.2	0	0
N-54-D	0.05	4	2
	0.1	4	1
	0.2	3	0
CK	—	4	2

* T: 28—30℃ RH: 95% 接种后18天调查

** 0级: 不生霉; 1级: 霉点零星分布; 2级: 霉点面积占总面积1/4以下; 3级: 1/2以下; 4级: 3/4以上

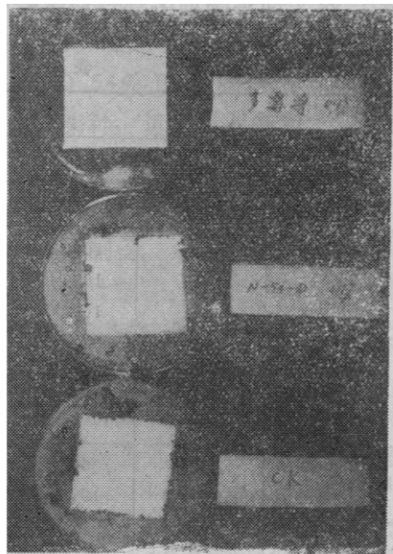
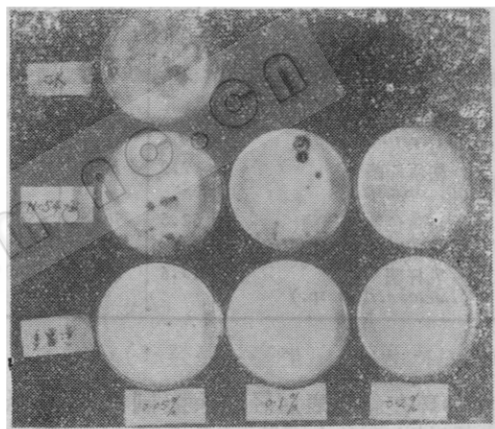


图2 多霉净等药剂对丙烯酸乳胶漆的防霉作用

1. 培养皿法, 2. 铝板法

(三) 多霉净对丙烯酸乳胶漆的防霉作用

将含有不同药剂的丙烯酸乳胶漆按 GB-1741-79^[1] 介绍的方法制板 (4 × 4cm 铝板), 漆膜干燥后放在 PSA 培养基表面, 用喷雾器喷撒混合霉菌孢子悬浮液, 稍干后盖上皿盖放在 28—30℃、相对湿度 95% 保湿器内。另外, 将上述配制好的含药涂料倾入直径 6cm 培养皿内各 5ml, 摇匀后使在皿底形成一均匀的涂膜, 稍干后喷施混合孢子悬浮液, 放在与铝板同样的条件下保存, 18 天后检查各处理霉变程度。结果列于表 4 及图 2。

讨 论

离体试验结果表明, 多霉净对多种工业霉菌及细菌具有良好的抗菌活性。涂料贮存和漆膜接种试验结果表明, 多霉净对丙烯酸乳胶漆

兼有良好的防霉及防腐作用, 效果明显超过进口的防腐剂 SN-215 及防霉剂 N-54-D。经测定多霉净对乳胶漆粘度、耐热性、耐研性、耐水性等其它各项检验指标均无明显的影响 (有关资料另行发表)。因此, 多霉净做为一种新型的涂料防霉剂, 特别是用于生产、贮存、运输过程中的防腐大有希望。但由于多霉净易溶于水, 在用于外墙涂料或湿度较大的环境中是否会被淋失而降低防霉作用, 还需要进一步试验。

参 考 文 献

- [1] 张素华、李树正等: 微生物学通报, 12(3): 109—111, 1985。
- [2] 彭武厚、马振瀛等译: 《微生物灾害及其防治技术》, 上海科学技术出版社, p. 101—107。
- [3] 部颁标准, 漆膜耐霉菌测定法, GB1741-79, p48—54。