

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**



На правах рукописи

Хту Мьят Ко Ко

Водно-дисперсионные краски с биоцидными свойствами

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва

2025

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» на Кафедре химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий.

Научный руководитель: **Герасин Виктор Анатольевич**

кандидат химических наук, доцент Кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий, федеральное государственное бюджетное высшее учебное заведение, «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Официальные оппоненты: **Сенатов Фёдор Святославович**

доктор физико-математических наук, директор Института биомедицинской инженерии, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет „МИСИС“.

Курбатов Владимир Геннадьевич

кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела полимеров и композиционных материалов, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук.

Защита состоится «25» сентября 2025 года в ____:____ на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.05 Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» по адресу: 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте <https://diss.muctr.ru/> федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева».

Автореферат разослан «_____» _____ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета РХТУ.2.6.05,
доктор химических наук, доцент



Биличенко Ю. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Современный уровень развития технологий водно-дисперсионных лакокрасочных материалов (ВД) предоставляет возможность перехода от традиционных органорастворимых систем, характеризующихся экологической и пожароопасностью, к безопасным водно-дисперсионным покрытиям. Однако широкое распространение ВД ограничивает их подверженность микробиологическому заражению в результате недостаточного соблюдения промышленной гигиены на различных этапах производства, использования биочувствительных компонентов.

Актуальной проблемой остается необходимость обеспечения защиты поверхностей в жилых и производственных помещениях, медицинских учреждениях и других объектах от микроорганизмов, снижающих долговечность, эксплуатационные и декоративные свойства покрытий, продукты жизнедеятельности которых ухудшает санитарно-гигиенические условия могут представлять серьезную угрозу здоровью людей. Современные исследования подчеркивают схожесть механизмов заселения твердых субстратов биоорганизмами как в водной, так и в воздушной средах, что делает задачу создания биостойких материалов универсальной и высоко востребованной. В этой связи разработка водно-дисперсионных красок с биоцидными свойствами, которые способны обеспечить долговременную защиту поверхностей при сохранении экологической безопасности, является актуальной и практически значимой задачей.

Степень разработанности темы. Тема водно-дисперсионных красок с биоцидными свойствами находится на этапе активного изучения и развития. В литературе представлены исследования, посвященные составу, механизму действия и эффективности биоцидных добавок в лакокрасочных материалах. Разработаны различные методы введения антимикробных компонентов, проводят исследования влияния биоцидов на эксплуатационные характеристики красок и покрытий, по разработке экологически безопасных и эффективных антимикробных добавок. Однако вопросы, связанные с долговременной стабильностью биоцидных свойств, совместимостью различных компонентов и их влиянием на окружающую среду, требуют дальнейших исследований и практического подтверждения.

Цель исследования: Разработка водно-дисперсионных красок с биоцидными свойствами, обеспечивающих эффективную защиту окрашенных поверхностей от обрастания микроорганизмами, такими как грибы, бактерии и плесень. Особое внимание

уделяется выбору полиэлектролитов - биоцидных компонентов, сочетающих высокую эффективность с экологической безопасностью при сохранении эксплуатационных характеристик краски.

Задачи работы:

1. Оценка эффективности катионных полиэлектролитов полидиаллилдиметиламмоний хлорида (ПДАДМАХ), полигексаметилен гидрохлорида (ПГМГ-ГХ), сополимера метакрилоилгуанидина и диаллилдиметиламмоний хлорида (МГГХ/ДАДМАХ) как биоцидных агентов для предотвращения роста различного типа микроорганизмов водно-дисперсионных лакокрасочных материалов и покрытий на их основе.
2. Изучение влияния полиэлектролитов на совместимости и стабильность водно-дисперсионных лакокрасочных материалов и красок на основе дисперсий стирол-акриловой и поливинилацетата (ПВА), на свойства покрытий.
3. Синтез комплексной биоцидной добавки (КБД), содержащей полигексаметиленгуанидингидрохлорид (ПГМГ-ГХ), иммобилизованный на неорганическом носителе (монтмориллоните).
4. Определение влияния КБД на подавление роста микроорганизмов на покрытиях, стабильность водно-дисперсионных красок и свойства покрытий.

Научная новизна

Впервые исследованы ЛКМ и покрытия на основе стирол-акриловой дисперсии и дисперсии ПВА с различными полиэлектролитами.

1. Показана эффективность катионных полиэлектролитов на подавление развития микроорганизмов в ЛКМ (тарный биоцид) и на покрытиях из водно-дисперсионных красок. Определены концентрации биоцидов, при которых сохраняются основные эксплуатационные характеристики красок.
2. Проведены исследования влияния комплексного наполнителя ПГМГ/ММТ и различных добавок на основе КБД на стабильность и реологические свойства композиций. Установлено, что сочетание ПГМГ-ГХ с ММТ обеспечивает образование наноразмерных структур, способствующих повышению физико-механических характеристик покрытий ЛКП.
3. Установлено, что включение КБД в составы на основе стирола - акриловых и поливинилацетатной дисперсий приводит к формированию композиций с выраженными антимикробными свойствами, способствует значительному снижению роста

микроорганизмов, что делает такие материалы особенно перспективными для использования в медицинской и санитарно-гигиенической сферах, для профилактики распространения резистентных форм патогенов в помещениях и общественном транспорте.

4. Показано, что добавление КБД в сочетании с Ethoquad D6 в поливинилацетатные композиции обеспечивает повышение адгезии покрытия к различным поверхностям и улучшение эксплуатационных характеристик.

5. Установлены оптимальные соотношения комплексных добавок, обеспечивающие максимальное улучшение ключевых характеристик композиций (механическая прочность, водостойкость, биоцидная активность).

Теоретическая и практическая значимость

1. Разработан и оптимизирован процесс получения стирол-акриловых и ПВА-дисперсий, обеспечивающий формирование покрытий с улучшенными биоцидными свойствами.

2. Установлено влияние полиэлектролитов на вязкость и устойчивость дисперсий и красок, что важно для их технологичности и качества.

3. В качестве биоцидной добавки выбран ПГМГ-ГХ, доказана его эффективность как тарного и плёночного биоцида.

4. Предложено использование ПГМГ-ГХ в форме комплексных биоцидных добавок (КБД) на неорганическом носителе, что позволяет сохранить свойства ЛКМ и повысить биозащиту.

Полученные результаты важны для теории и практики создания водно-дисперсионных ЛКМ с долговременной защитой от биообрастания. Разработаны композиции на основе стирол-акриловых и ПВА-дисперсий с КБД, показано эффективное подавление роста микроорганизмов при сохранении эксплуатационных свойств покрытий (гидрофобность, адгезия, паропроницаемость).

Методология и методы исследования, степень достоверности результатов. В работе использованы следующие основные методы исследования: термогравиметрический анализ, рентгеноструктурный анализ, рентгенофлуоресцентный элементный анализ, рН-метрия, методики определения биообрастания и грибостойкости лакокрасочных покрытий, ГОСТированные методы определения свойств ЛКМ и покрытий.

Положения, выносимые на защиту

1. Разработаны составы водно-дисперсионных красок с биоцидными свойствами, обеспечивающие эффективную защиту ЛКМ и окрашенных поверхностей от биологического поражения.
2. Оптимизирован состав биоцидных добавок, обеспечивающих длительный антимикробный эффект без негативного влияния на технологические и эксплуатационные характеристики краски.
3. Исследовано влияние биоцидных компонентов на устойчивость водно-дисперсионной краски, подтверждена совместимость с полимерной основой и сохранение стабильности дисперсной системы в течение всего срока хранения.
4. Проведены испытания, подтверждающие высокую антимикробную активность красок по отношению к широкому спектру микроорганизмов.
5. Обосновано, что применение предложенных красок соответствует современным требованиям экологической безопасности, включая минимизацию летучих органических соединений (ЛОС) и отсутствие токсичного воздействия на человека и окружающую среду.
6. Разработанные водно-дисперсионные краски с биоцидными свойствами рекомендованы для применения в помещениях с повышенной влажностью (ванные комнаты, кухни, подвалы), а также для наружных работ в условиях высокой вероятности биопоражения.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием стандартных, апробированных в лабораторных и промышленных условиях методик исследования, современных методов анализа и обработки полученных результатов.

Апробация работы

Результаты диссертации представлены на международных и всероссийских конференциях, в том числе на: XLIX Международной многопрофильной конференции «Перспективы и основные тенденции науки в современном мире» (Испания, Мадрид, 2024 г.); XXXI Симпозиуме по реологии, посвященном 60-летию Лаборатории реологии полимеров ИНХС РАН (г. Москва, 2024 г.); CDII Международной научно-практической конференции «Молодой исследователь: вызовы и перспективы» (г. Москва, 2025 г.); CDIII Международной научно-практической конференции «Молодой исследователь: вызовы и перспективы» (г. Москва, 2025 г.).

Публикации

Основные положения диссертации получили полное отражение в 2 публикациях в рецензируемых изданиях, из них 1 – в журнале, индексируемом в международных базах данных Scopus и Web of Science, а также 5 тезисах докладов на конференциях.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения. Общий объем работы 153 страницы, включая 25 рисунков, 2 схемы, 26 таблиц, библиографию из 197 наименований и приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели исследования, изложена научная новизна, практическая значимость и теоретическая значимость.

В первой главе приведен обзор научных исследований, посвященных разработке и применению биоцидных покрытий, рассмотрены теоретические аспекты создания водно-дисперсионных красок, их состав, влияние компонентов на свойства ЛКМ и покрытий, а также основные биоцидные добавки, используемые в лакокрасочной промышленности. Сформулированы требования к биоцидным добавкам для ЛКМ. Обоснован выбор полиэлектролитов в качестве биоцидных добавок в ЛКМ на водной основе.

Во второй главе описаны материалы, в том числе исследуемые краски, биоцидные добавки, методы исследования, методики определения физико-механических свойств покрытий и их устойчивости к биообрастанию, методика синтеза комплексной биоцидной добавки.

В третьей главе приведены результаты лабораторных исследований и их обсуждение. Изучена эффективность различных биоцидных добавок по подавлению развития различных микроорганизмов, их влияние на стабильность ЛКМ на водной основе, долговечность и защитные свойства покрытий. Проведены сравнительные исследования полученных составов с традиционными красками.

Влияние введения полиэлектролитов в водные стирол-акриловые дисперсии «Акрилан 101» производства ООО «АКРИЛАН», г. Владимир, Acronal TS790 BASF и водно-дисперсионные краски ВД-АК 201 белая (ГОСТ 52020–2003) на их основе

Цель данного этапа – исследование физико-механических свойств и биоцидности полимерных материалов на основе стирол-акриловой водной дисперсии, содержащих в качестве биоцидных добавок различные азотсодержащие поликатионы.

В таблице 1 приведены результаты определения условной вязкости стирол-акриловой дисперсии «Акрилан 101» с полиэлектролитами. С увеличением концентрации всех исследованных полиэлектролитов до 3 % вязкость дисперсии увеличивается незначительно. При концентрации 5 % заметное влияние на вязкость дисперсии оказывает только ПГМГ-ГХ.

Таблица 1 - Условная вязкость дисперсии «Акрилан 101» с полиэлектролитами

Полиэлектролит	Содержание полиэлектролита, % (от сухого остатка дисперсии)			
	0	1	3	5
	Условная вязкость по ВЗ-246, с			
ПДАДМАХ	20	21	21	21
МГГХ/ДАДМАХ	20	21	21	22
ПГМГ-ГХ	20	22	23	27

Введение полиэлектролитов может приводить к флокуляции дисперсии. Определена седиментационная устойчивость стирол-акриловой дисперсии с исследуемыми добавками. В течение 7 суток не происходило выделения водного слоя, т.е. исследованные дисперсии можно считать седиментационно устойчивыми.

С увеличением концентрации всех исследованных полиэлектролитов увеличивается толщина лакокрасочного покрытия (наносимого пневмораспылением). Наибольшие адгезия и класс покрытия у образцов, содержащих 3 % мас. ПДАДМАХ и МГГХ/ДАДМАХ. При увеличении концентрации полиэлектролитов в дисперсии до 5 % мас. наблюдается ухудшение класса покрытия, что может быть связано с коалесценцией дисперсии. При введении в дисперсию исследованных полиэлектролитов происходит некоторое снижение разрывной деформации материала, наиболее значительное для образцов с ПГМГ-ГХ; с другой стороны, образцы с ПГМГ-ГХ и сополимером МГГХ/ДАДАМАХ при концентрациях 5% наиболее близки к исходному материалу по значениям модуля упругости и предела прочности.

Изучено влияние концентрации исследуемых полиэлектролитов на биоцидность полимерных пленок. Для сравнения испытан материал со стандартным биоцидом Preventol D6 (таблица 2).

Таблица 2 - Степень обрастания свободных плёнок сополимера «Акрилан 101», содержащих биоцидные добавки, биопленками различных микроорганизмов

Концентрация полиэлектролита	<i>P. aeruginosa</i>	<i>C. lypholitica</i>	<i>S. aureus</i>
	Степень обрастания, усл. ед.		
«Акрилан 101» без добавок			
—	88	82	90
«Акрилан 101» + Preventol D6 (стандартная дозировка)			
—	11	62	13
«Акрилан 101» + ПДАДМАХ			
1 %	10	0	6
«Акрилан 101» + МГГХ/ДАДМАХ			
3 %	0	41	26
«Акрилан 101» + ПГМГ-ГХ			
1 %	39	29	20
3 %	75	0	75
5 %	52	0	65

Preventol D6 эффективно подавляет развитие *P. aeruginosa* и *S. Aureus* на поверхности покрытия, но недостаточно эффективен при ингибировании роста *C. lypholitica*. Исследованные полиэлектролиты существенно различаются по биоцидной эффективности в отношении микроорганизмов различных таксономических категорий. Покрытия с ПГМГ-ГХ более устойчивы к обрастанию биопленками дрожжевых грибов *C. lypholitica*, покрытия с МГГХ/ДАДМАХ устойчивы к обрастанию биопленками грамотрицательных бактерий *P. aeruginosa*. Наибольшей биоцидностью характеризуется материал с добавкой ПДАДМАХ: уже при концентрации добавки 1 % мас. обеспечивается эффективное подавление роста всех исследованных микроорганизмов.

Определение эффективности гуанидинсодержащих биоцидных добавок для водно-дисперсионной краски ВД-АК 201 белой (ГОСТ 52020–2003) на основе стирол-акриловой дисперсии «Акрилан 101»

Ввиду того, что пигменты и наполнители, могут быть подвержены флокуляции под действием поликатионов, исследовали влияние полиэлектролитов на водно-дисперсионный материал на основе стирол-акриловой дисперсии «Акрилан 101» без добавок, на реологические свойства краски, стойкость покрытия к воздействию грибов *Aspergillusniger* (A.Niger) и эксплуатационные свойства покрытий. При хранении краски без добавок в течение 7 суток после приготовления динамическая вязкость (далее просто вязкость) материала повышается от 2100 до 3100 мПа·с.

Введение в краску ПДАДМАХ приводит к возрастанию вязкости, которая при хранении практически не изменяется. При увеличении концентрации ПДАДМАХ с 0,5 до 1,5 % мас., измеренная сразу после приготовления образца вязкость краски возрастает от 2100 до 3300 мПа·с. Однако вязкость с содержанием ПДАДМАХ от 0,9 до 1,5 % мас. практически не изменяется при хранении. ПГМГ-ГХ вплоть до концентрации 0,9 % мас. незначительно влияет на вязкость краски, которая при хранении практически не изменяется. При содержании ПГМГ-ГХ 1,2% мас. вязкость резко увеличивается и также остаётся постоянной при хранении. Увеличение содержания биоцида до 1,5 % мас. приводит к значительному снижению вязкости материала. Введение в краску сополимера МГГХ/ДАДМАХ при всех исследуемых концентрациях вызывает резкое снижение вязкости материала.

Изучено влияние полиэлектролитов на pH краски ВД-АК 201 после засева культуры *A. Niger* (таблица 3).

Таблица 3 - Влияние введения полиэлектролитов на изменение pH краски ВД-АК 201 после засева культуры *A.Niger*

Биоцид	Концентрация, % мас.	Время после засева <i>A.Niger</i>		
		0 сут	7 сут	14 сут
		pH краски		
нет	-	8,9	8,0	6,0
Preventol D6	0,5	8,8	8,6	7,7
ПГМГ-ГХ	0,5	8,9	6,6	5,3
	0,7	8,9	7,9	6,4
	0,9	9,0	9,0	7,7
	1,2	8,9	8,0	8,9
	1,5	8,5	8,9	8,4
ПДАДМАХ	0,5	8,9	9,2	4,9
	0,7	8,9	8,7	6,0
	0,9	8,9	8,4	8,0
	1,2	8,9	8,5	8,0
	1,5	8,7	8,9	8,6
МГГХ/ ДАДМАХ	0,5	9,1	9,1	8,1
	0,7	9,2	9,2	9,1
	0,9	9,2	9,2	9,1
	1,2	9,2	9,0	9,0
	1,5	9,1	9,0	9,0

Повышение содержания ферментов в процессе роста грибов, понижение pH (что может быть индикатором роста колоний грибов) нежелательно, может приводить к коагуляции краски, увеличению вязкости, снижению качества покрытий. В соответствии

с ГОСТ Р 52020–2003 для водно-дисперсионных лаков, красок, грунтовок pH среды должен быть в пределах 6,5...9,5.

Значения pH краски после введения всех исследуемых биоцидов близки к значениям для краски без биоцида и соответствуют интервалу нормативных значений pH.

В образце, не содержащем биоцидных добавок, после засева грибом *A.Niger* и выдержки 7 и 14 суток наблюдалось значительное снижение значения pH, что свидетельствует об интенсивном росте микроорганизмов. Для краски с Preventol D6 снижение pH после засева грибом значительно меньше, чем для «холостого» образца. Однако через 14 дней значение pH ниже 8, что свидетельствует о недостаточной эффективности данного продукта.

При содержании ПГМГ-ГХ в краске до 0,9 % мас. через 14 суток после засева pH менее 8. При концентрациях ПГМГ-ГХ 1,2 и 1,5 % мас. значительных изменений pH среды не происходило, что свидетельствует об эффективном подавлении роста *A.Niger*. При концентрациях в краске ПДАДМАХ 0,5 и 0,7% мас. через 14 суток наблюдалось значительное снижение водородного показателя pH, от 0,9 до 1,5% мас. изменение водородного показателя краски при хранении – в пределах нормы. Сополимер МГГХ/ДАДМАХ наиболее эффективен для подавления развития *A.Niger* среди исследованных добавок: при введении МГГХ/ДАДМАХ в краску рост грибов *A.Niger* подавляется уже начиная с концентрации добавки 0,5 % мас.

Определение грибостойкости лакокрасочных покрытий проводили по стандартной методике. На покрытия нанесли споры *A. Niger* с питательной средой и выдерживали 28 суток в климатической камере, затем образцы окрашивали водным раствором красителя кристаллического фиолетового и визуально оценивали грибостойкость по шестибальной шкале согласно ГОСТ 9.050–2021 (наименьший балл 0 – под микроскопом спор и колоний не обнаружено, наибольший балл 5 – невооруженным глазом видно развитие грибов на более 25 % испытываемой поверхности). Наличие колоний грибов на образцах оценивали под микроскопом (увеличение x40) и невооружённым глазом (таблица 4). На покрытия без биоцидов видны мицелий и спороношение, грибостойкость покрытия соответствует баллу 3. На поверхности покрытия с Preventol D6 под микроскопом виден развитый мицелий, грибостойкость соответствует баллу 2.

На покрытиях с ПГМГ-ГХ и ПДАДМАХ концентраций 0,5 и 0,7 % мас. под микроскопом виден развитый мицелий. При содержании этих биоцидов 0,9 % мас. мицелий и/или спороношение едва видны невооруженным глазом, но отчетливо видны под микроскопом, при концентрациях 1,2...1,5 % мас. – прорастания спор и колоний не выявлено даже под микроскопом. Таким образом, эффективная концентрация данных веществ как пленочных биоцидов – от 1,2 % мас.

Таблица 4 - Результаты оценки грибостойкости лакокрасочных покрытий краски ВД-АК-201 после засева культуры *A.Niger*

Биоцид	Концентрация, % мас.	Описание образца после испытаний	Грибостойкость, балл
нет	-	Колонии по всей поверхности	3
Preventol D6	0,5	Несколько небольших колоний	2
ПГМГ-ГХ	0,5	Колонии отчетливо видны под микроскопом	3
	0,7		3
	0,9	Одна колония по краю пластины	2
	1,2	Колоний не обнаружено	0
	1,5		0
ПДАДМАХ	0,5	Много колоний различных размеров	3
	0,7	Колониями покрыта 1/3 поверхности образца	3
	0,9	Одна колония	2
	1,2	Колоний не обнаружено	0
	1,5		0
МГГХ/ДАДМАХ	0,5	Колоний не обнаружено	0
	0,7		0
	0,9		0
	1,2		0
	1,5		0

В покрытиях с МГГХ/ДАДМАХ фунгицидный эффект наблюдается уже при содержании сополимера в краске 0,5 % мас.

Изученные полиэлектролиты при оптимальных концентрациях могут эффективно подавлять развитие *A.Niger* на поверхности покрытий краски ВД-АК-201.

При выборе системы покрытий крайне важно определить условия, при которых будут эксплуатироваться конструкции, оборудование, в частности, учесть влажность среды. В результате влагопоглощения покрытие может пластифицироваться,

увеличивается эластичность пленки, и снижается механическая прочность, адгезия к подложке. Водопоглощение пленок также влияет на паропроницаемость. Низкое влагопоглощение покрытия предотвращает проникновение воды в подложку.

Добавление в краску ПДАДМАХ и ПГМГ-ГХ приводит к значительному повышению влагопоглощения покрытия, что связано с высокой гидрофильностью этих добавок. МГГХ/ДАДМАХ и Preventol D6 мало влияет на влагопоглощение покрытий. Определение экстракция вещества из плёнки показало, что все исследованные добавки практически не влияют на количество экстрагируемых из покрытий веществ.

Твердость покрытий повышается при увеличении концентрации всех исследуемых добавок.

Определение блеска покрытий ВД-АК 201 показало, что блеск не зависит от вида и количества вводимых биоцидов, все результаты находятся в диапазоне от 0,5 до 1,8, что соответствует глубоко матовым покрытиям.

Независимо от концентрации биоцидов адгезия всех покрытий составила 1–2 балла (таблица 5).

Таблица 5 - Влияние введения полиэлектролитов на адгезию покрытия краски ВД-АК 201к подложке

Добавка	Адгезия, балл ГОСТ 15140-78					
	Концентрация полиэлектролита, % мас					
	0	0,5	0,7	0,9	1,2	1,5
нет	2					
Preventol D6		2				
ПГМГ ГХ		2	2	1	1	1
ПДАДМАХ		2	2	2	1	1
МГГХ/ДАДМАХ		1	2	1	1	2

Эксплуатационные характеристики покрытий при введении в рецептуру ЛКМ исследуемых добавок в целом остаются удовлетворительными: увеличивается твердость покрытия без существенных изменений блеска и адгезии. Однако необходимо учитывать повышение влагопоглощения покрытий при введении исследуемых добавок, что может быть существенным для эксплуатации покрытий во влажном климате.

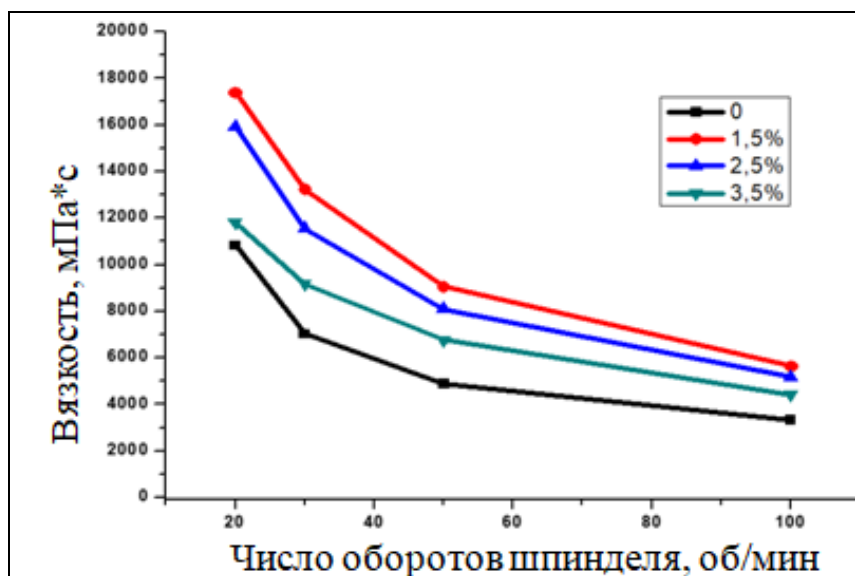
Влияние органоминеральных комплексов полигексаметиленгуанидин гидрохлорида на свойства воднодисперсионной краски на основе сополимера стирола с акрилом Acronal®S 790 (BASF)

Исследована возможность применения органоминеральных комплексов полигексаметиленгуанидин гидрохлорида в качестве функциональной добавки для водно-дисперсионных красок для предотвращения вымывания биоцидной добавки из покрытия.

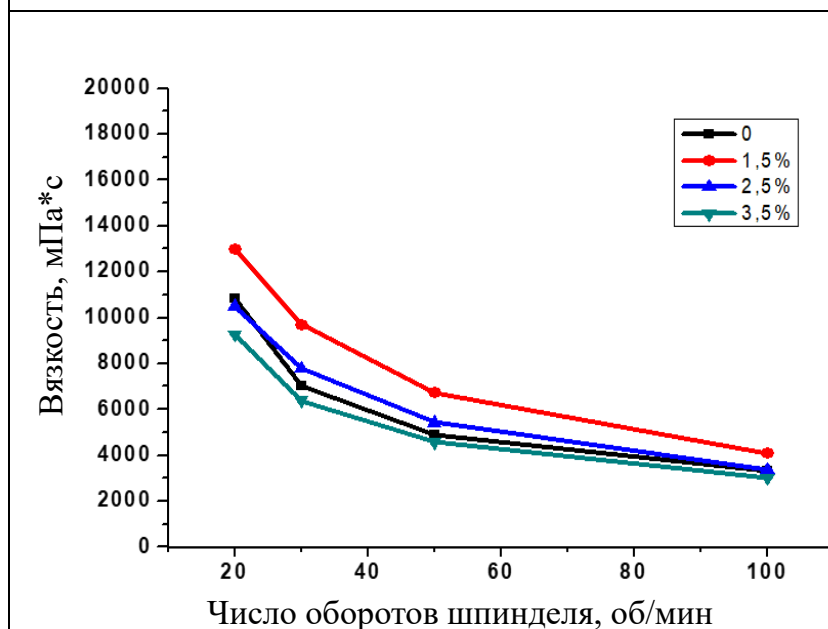
Глина, модифицированная ПГМГ-ГХ, синтезирована при введении в 6% суспензию ММТ рассчитанного количества ПГМГ-ГХ. Содержание биоцида в комплексной биоцидной добавке определяли методом термогравиметрии. Зольный остаток КБД 70/30 составляет 68 %, зольный остаток КБД 80/20 – 77 %. На дифрактограмме исходного натриевого ММТ наблюдается широкий пик с максимумом при азимутальном угле $2\theta = 8.3^\circ$, что соответствует межплоскостному расстоянию глины ~ 1.05 нм. На дифрактограммах КБД, содержащих 20 и 30 % мас ММТ наблюдается широкий пик с максимумом при азимутальном угле $2\theta = 8.3^\circ$, что соответствует межплоскостному расстоянию глины ~ 1.05 нм. На дифрактограммах КБД, содержащих 20 и 30 % мас. ПГМГ, наблюдается пик при $2\theta = 6.3^\circ$, максимуму которого соответствует межплоскостное расстояние 1.4 нм. Увеличение межслоевого расстояния КБД свидетельствует об интеркаляции ПГМГ ГХ в глину.

По данным элементного анализа при адсорбции на ММТ $\sim 30\%$ мас. ПГМГ-ГХ происходит замещение примерно 40-50 % обменных катионов глины, что свидетельствует о достаточно устойчивой иммобилизации полигуанидина на монтмориллоните. Более 70 % всего биоцида содержится в КБД в условно «свободном» состоянии, образуя около поверхности ММТ петли и свободные участки достаточной подвижности, что обеспечивает пролонгированное биоцидное действие полигуанидина в покрытии.

Определена седиментационная устойчивость полученных образцов. Все краски в течение более чем 30 суток были седиментационно устойчивыми. Высокая гидрофильностью комплексного наполнителя незначительно влияют на паропроницаемость покрытий на основе Acronal®S 790.



а



б

Рисунок 1 - Вязкость краски на основе стирол-акриловой Acronal®S 790 (BASF) в зависимости от содержания комплексного наполнителя (КБД70/30) после смешения (а); через 14 суток (б).
(Реометр Брукфильда, шпиндель №64)

Вязкость краски на основе стирол-акриловой дисперсии Acronal®S 790 в зависимости от содержания КБД70/30 после смешения и через 14 суток приведена на рисунке 1.

Сразу после смешения вязкость красок с КБД во всём диапазоне скоростей выше, чем у краски без добавок, через 14 суток вязкости всех красок отличаются незначительно. Комплексный биоцидный наполнитель сразу после смешения увеличивает вязкость дисперсии, в наибольшей степени при содержании 1,5% масс, с увеличением количества КБД вязкость снижается. После выдержки в течение 14 суток вязкость всех композиций с добавкой приближаются к вязкости дисперсии.

Таким образом, введение поликатионов и комплексных биоцидных наполнителей в дисперсии и краски на основе сополимеров стирола с акрилом эффективны для

подавления развития микроорганизмов красок и покрытий на их основе, незначительно влияют на эксплуатационные свойства красок и покрытий.

Высокая гидрофильностью комплексного наполнителя незначительно влияют на паропроницаемость покрытий на основе **Acronal®S 790**.

Влияние введения гуанидинсодержащих биоцидных добавок в водную дисперсию ПВА (ДФ 51/10С и водно-дисперсионные краскиВД-ВА-251 на её основе

Влияние добавок на реологические свойства и стабильность дисперсии ПВА

Осаждение при разбавлении является одной из стандартных характеристик для оценки стабильности водных дисперсий. Показано, что (таблица 6):

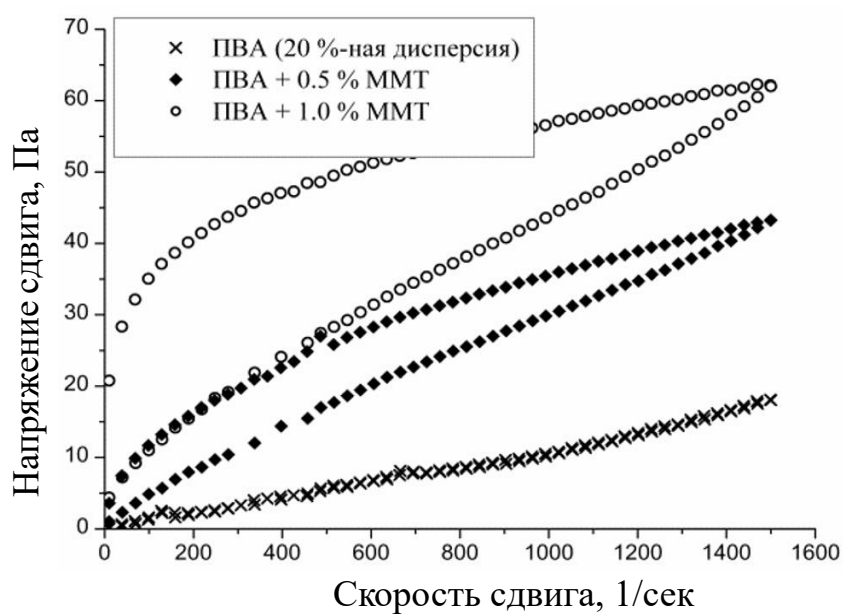
-введение КБД и свободного ПГМГ-ГХ при исследованных концентрациях мало влияет на значения осаждения дисперсии, которые остаются в регламентированных пределах, в течение 1 суток т.е. поликатионы ПГМГ (как в солевой форме ПГМГ-ГХ без неорганического носителя, так и в форме органоминерального комплекса) не вызывают нарушения стабильности дисперсии.

- При увеличении продолжительности осаждения до 3 суток стабильность дисперсий, содержащих КБД и ПГМГ-ГХ, остается выше, чем стабильность исходной дисперсии.

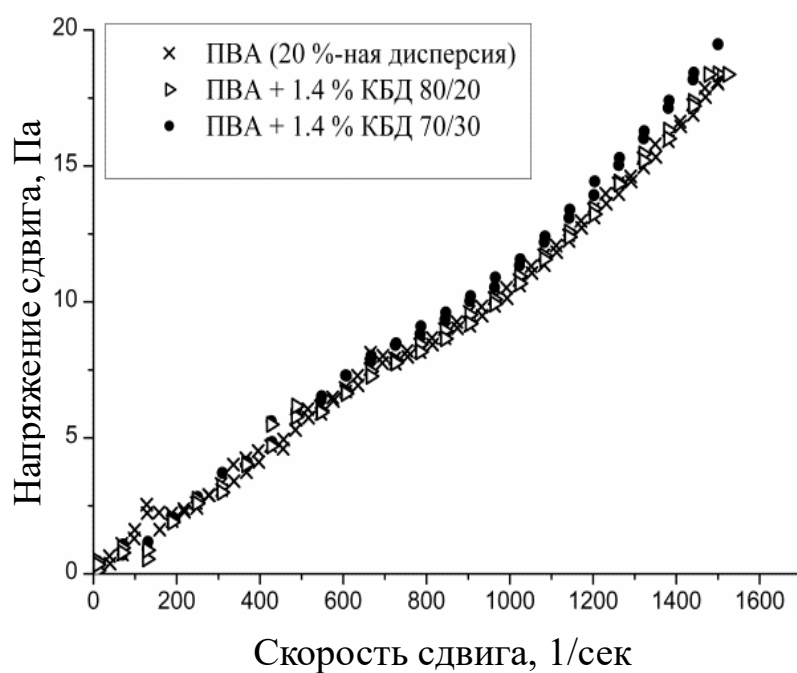
Таблица 6 - Оценка устойчивости непигментированных дисперсий ПВА

Состав образца	Содержание добавки, % мас.	Осаждение, %, по истечении	
		1 сут.	3 сут.
ПВА (20 %)	—	3.7	24.5
ПВА (20 %) + ММТ	0.5	1.9	3.1
	1	0	0
	2	Разрушение дисперсии	
ПВА (20 %) + ПГМГ-ГХ	0.2	3.9	7.3
	0.4	2.4	5.2
	0.8	2.7	5.9
ПВА (20 %) + КБД 70/30	0.7	3.4	5.9
	1.4	2.3	5.9
	2.8	2.0	4.0
ПВА (20 %) + КБД 80/20	0.7	2.5	5.9
	1.4	2.9	4.9

Изучено влияние ММТ и КБД на реологические свойства водных дисперсий ПВА (рисунок 2).



а



б

Рисунок 2 - Кривые течения 20 %-ной дисперсии ПВА без добавок и дисперсий с добавками ММТ (а), КБД 70/30 и КБД 80/20 (б)

Существенное влияние на реологические характеристики оказывает только монтмориллонит: значительно увеличивает тиксотропные свойства. КБД, в отличие от ММТ, не образует в дисперсии ПВА трехмерных структур, кривые течения дисперсий с КБД практически совпадают с кривыми течения ненаполненной дисперсии, причем содержание ПГМГ в КБД (20 или 30 % мас.) мало влияет на реологические свойства дисперсии. Это позволит регулировать биоцидные или другие свойства водно-дисперсионного материала на основе ПВА без необходимости компенсации изменения его реологических характеристик. Также нет значительного влияния ПГМГ-ГХ на реологические характеристики дисперсии.

Влияние добавок на свойства покрытий ВДК на основе ПВА

Для оценки взаимодействия комплексных биоцидных добавок с поливинилацетатом проведен рентгеноструктурный анализ композитных пленок, полученных высушиванием 20 %-ной дисперсии ПВА с добавками. На дифрактограмме покрытия с природным ММТ, положение максимума базального рефлекса соответствует межплоскостному расстоянию 2,4 нм, что свидетельствует об интеркаляции в монтмориллонит компонентов дисперсии ПВА (непосредственно полимера – поливинилацетата, а также стабилизатора – поливинилового спирта и пластификатора – дибутилфталата).

На дифрактограммах покрытий с КБД наблюдаются широкие размытые пики невысокой интенсивности, положение которых примерно соответствует межплоскостному расстоянию 1,4 нм – как в порошках комплексных биоцидных добавок. Таким образом, не происходит интеркаляции компонентов дисперсии ПВА в межслоевые пространства комплексных биоцидных добавок. Однако низкая интенсивность и большая ширина рефлексов косвенно свидетельствует о частичной разориентации и, возможно, эксфолиации частиц КБД при совмещении добавки с дисперсией полвинилацетата.

Значения сухого остатка полученных красок близки и составили 53...55 % мас., pH 8.5...9.0, укрывистость сухой пленки – не более 130 г/м², что удовлетворяет требованиям ТУ 2316-020-05015319–98. Водопоглощение покрытий с добавками КБД 80/20 и ММТ соответствует покрытию без добавок. Покрытие с КБД 70/30 демонстрирует небольшое увеличение водопоглощения (с 31 до 38 %) однако разрушения или отслаивания покрытия за 24 часа испытаний не наблюдалось. Добавки не оказали значительного влияния на твердость, паропроницаемость и твёрдость покрытий.

Для оценки биоцидных свойств полученных материалов проведены испытания в условиях воздействия на покрытия в жидкой среде культур грамположительных бактерий *S. aureus* 209P, *R. erythropolis* 367-6 и грамотрицательных бактерий *P. aeruginosa* PAO1, при этом моделировался интенсивный рост биопленок (таблица 10).

В результате были получены количественная оценка роста суспензионной культуры в присутствии покрытий и качественная оценка роста биопленки на поверхности образца. КБД 70/30 полностью или почти полностью подавляет рост суспензионных культур грамположительных бактерий *S. aureus* 209P и *R. erythropolis* 367-6. КБД 80/20 незначительно ингибирует (оптическая плотность культур уменьшается на ~30 % по сравнению с их ростом в присутствии контрольных образцов без биоцида).

Таблица 7 - Рост микроорганизмов (суспензионной культуры и биопленки) при испытаниях покрытий на основе краски ВД-ВА без биоцидных добавок (контроль) и с различными добавками

Образец краски	<i>P. aeruginosa</i> PAO1	<i>S. aureus</i> 209P	<i>R. erythropolis</i> 367-6
Без добавок	+	+	+
+ ММТ	+	+	+
+ КБД 70/30	+	—	—
+ КБД 80/20	+	+	+

Грамотрицательные бактерии *P. aeruginosa* PAO1 в целом более устойчивы к действию большинства биоцидов, для них характерна множественная лекарственная устойчивость - в присутствии с КБД 70/30 наблюдается лишь сравнительно небольшое уменьшение оптической плотности планктонной культуры (по сравнению с культурой, выращенной в присутствии покрытия без биоцида), а добавка КБД 80/20 (с меньшим количеством биоцидного компонента) на рост культуры практически не влияет. Следует также учитывать, что условия культивирования микроорганизмов в водной среде являются значительно более благоприятными для роста культур, нежели условия эксплуатации большинства водно-дисперсионных красок, особенно для интерьерных работ. На кинетику высвобождения биоцидных макромолекул из композита будет существенно влиять природа полимерной основы композита; применительно к покрытиям на основе ПВА проведение таких испытаний нецелесообразно в связи с недостаточной стойкостью ПВА к продолжительному воздействию водных сред (по данным ряда производителей стойкость краски ВД-ВА-251 к статическому воздействию воды должна быть не менее 8–12 ч).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Водно-дисперсионные краски с биоцидными свойствами представляют собой перспективное направление в производстве лакокрасочных материалов. Их использование позволяет не только создавать эстетически привлекательные покрытия, но и обеспечивать защиту поверхностей от микроорганизмов, плесени и грибов. Такие краски обладают высокой экологической безопасностью, низким уровнем летучих органических соединений и отличной адгезией к различным типам оснований.

Применение биоцидных водно-дисперсионных красок особенно актуально в помещениях с повышенной влажностью, медицинских и детских учреждениях, а также в промышленности и строительстве. Дальнейшее развитие данной технологии направлено на повышение эффективности биоцидных добавок, увеличение срока службы покрытий и улучшение их эксплуатационных характеристик.

ВЫВОДЫ

1. Получены комплексные биоцидные добавки, содержащий биоцидный полимер (полигексаметиленгуанидин гидрохлорид), иммобилизованный на неорганическом носителе (монтмориллоните). При этом биоцидный полимер адсорбируется на алюмосиликатной поверхности ММТ и интеркалирует в межслоевое пространство ММТ.
2. Разработана инновационная рецептура водно-дисперсионных красок с биоцидными свойствами, обеспечивающая эффективную защиту ЛКМ и окрашенных поверхностей от биологического поражения. Проведены испытания, подтверждающие высокую антимикробную активность красок по отношению к широкому спектру микроорганизмов.
3. Оптимизирован состав биоцидных добавок, обеспечивающих длительный антимикробный эффект без негативного влияния на эксплуатационные характеристики краски. Исследовано влияние биоцидных компонентов на устойчивость водно-дисперсионных красок, подтверждена совместимость с полимерной основой и сохранение стабильности дисперсной системы в течение всего срока хранения. Показано, что комплексные биоцидные добавки практически не влияют на реологические свойства ЛКМ.
4. Испытаниями водно-дисперсионных красок с добавками установлено, что при введении в материал добавок КБД 70/30 и КБД 80/20 (в количестве 1.4 % мас.) эксплуатационные характеристики покрытий (такие как водопоглощение, твердость,

паропроницаемость) сохраняются удовлетворительными для возможного применения таких составов как интерьерных красок.

5. Непосредственное применение ПГМГ-ГХ в качестве биоцида в составе водно-дисперсионного материала недопустимо в связи с резким ухудшением водостойкости пленки. Для разрешения этой проблемы может быть эффективным применение полигуанидинов в составе органоминеральных комплексов с неорганическим носителем. В этом случае при введении добавки сохраняются стабильность дисперсии, водостойкость и твердость покрытия и обеспечиваются биоцидные свойства материала по отношению к грамположительным бактериям. Полученные результаты подтверждают перспективность исследований, направленных на применение ММТ как носителя для биоцидных и других катионных функциональных добавок в составе водно-дисперсионных полимерных материалов.

6. Разработанные водно-дисперсионные краски с биоцидными свойствами рекомендованы для применения в помещениях с повышенной влажностью (ванные комнаты, кухни, подвалы), а также для наружных работ в условиях высокой вероятности биопоражения.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

1. Gerasin V.A. Prospects for Application of Guanidine-Containing Organomineral Complexes as Biocidal Functional Additives for Waterborne Polymer Materials / V.A. Gerasin, M.V. Zhurina, V.V. Kurenkov, D.I. Mendelev, D.E. Ochenkov, K.K. Htoo Myat // Polymer Science. Series B. – 2023. – Vol. 65. – No. 5. – P. 681-691. (Web of Science, Scopus)
2. Хту Мьят Ко Ко. Сравнительная оценка эффективности гуанидинсодержащих биоцидных добавок для водно-дисперсионных красок / Хту Мьят Ко Ко, Герасин В.А. // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2024. – Т. 14. – № 3. – С. 97-103. (ВАК)
3. Хту М.К. Синтез водно-дисперсионных полимерных материалов на основе Акрилом Acronal®s 790 и комплексного наполнителя ПГМГ-ГХ/ММТ (30/70 мас.) / Хту Мьят Ко Ко, Герасин В.А. // Proceedings of the XLIX International Multidisciplinary Conference «Prospects and Key Tendencies of Science in Contemporary World», Madrid, Spain, 25.11.2024. – Bubok Publishing S.L., 2024. – С.122-128.
4. Хту Мьят Ко Ко. Сравнительная оценка влияния полиэлектролитов на свойства водно-дисперсионных красок / Хту Мьят Ко Ко, Герасин В.А. // Сборник материалов

XXXI Симпозиума по реологии, посвященного 60-летию Лаборатории реологии полимеров ИНХС РАН, 12 - 15 ноября 2024 года. – Москва: Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, 2024 – С. 169.

5. Х.М. Ко. Влияние катионных полиэлектролитов на степень обрастания покрытий краски ВД-АК 201, дрожжевыми грибами, грамположительными и грамотрицательными бактериями / Х.М. Ко, В.А.Герасин // Молодой исследователь: вызовы и перспективы: сборник статей по материалам CDII Международной научно-практической конференции «Молодой исследователь: вызовы и перспективы». – № 15(402). – М., Изд. «Интернаука», 2025. – С. 159-163.

6. Х.М. Ко. Получение и исследование водно-дисперсионных красок на основе ПВА с комплексными биоцидными добавками / Х.М. Ко, В.А.Герасин // Молодой исследователь: вызовы и перспективы: сборник статей по материалам CDII Международной научно-практической конференции «Молодой исследователь: вызовы и перспективы». – № 15(402). – М., Изд. «Интернаука», 2025. – С. 154-158.

7. К.Х. Ко. Изучение свойств комплексных наполнителей / К.Х. Ко, В.А. Герасин // Молодой исследователь: вызовы и перспективы: сборник статей по материалам CDIII Международной научно-практической конференции «Молодой исследователь: вызовы и перспективы». – № 16(403). – М., Изд. «Интернаука», 2025. – С. 133-138.