

**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

Диссертация на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель

к.х.н. Герасин В.А.

Москва
2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1. Краски на водной основе	13
1.2. Синтез латексов для красок на водной основе	18
1.3. Добавки, входящие в состав красок на водной основе	21
1.4. Добавки, используемые разработчиками красок для достижения заданных эксплуатационных свойств	26
1.5. Особенности формирования покрытий на основе водоразбавляемых красок	28
1.6. Пористость покрытий	38
1.7. Влияние поверхностно-активных веществ и стабилизаторов на свойства красок и покрытий	40
1.8. Сшивание покрытий	42
1.9. Влияние пигментов на свойства вододисперсионных красок	42
1.10. Бициды для лакокрасочных материалов	43
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	61
2.1. Объекты исследования	61
2.2. Подготовка образцов и методы исследования	66
2.2.1. Методика получения комплексных биоцидных добавок	66
2.2.2. Методы определения свойств водно-дисперсионных материалов и покрытий	68
2.2.3. Методы исследования структуры и свойств КБД	70
2.2.4. Методика определения биообрастания покрытия	70
2.2.5. Оценка грибостойкости лакокрасочных покрытий	74
2.2.6. Составы и методики приготовления красок	75
2.2.6.1. Краска на основе дисперсии «Акрилан 101»	75
2.2.6.2. Составы и методика приготовления краски на основе дисперсии Acronal S 790 (BASF)	75

2.2.6.3. Составы и методика приготовления краски на основе поливинилацетатной дисперсии	78
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	79
3.1. Изучение свойств комплексных наполнителей	79
3.2. Влияние биоцидных катионных полиэлектролитов на свойства ЛКМ и покрытий композиций на основе стирол-акриловой дисперсии	87
3.2.1. Сравнительная оценка эффективности катионных полиэлектролитов на развитие грибов <i>Aspergillus niger</i> в ЛКМ и покрытиях водно-дисперсионных красок ВД-АК 201	88
3.2.2. Влияние катионных полиэлектролитов на степень обрастания покрытий краски ВД-АК 201, дрожжевыми грибами, грамположительными и грамотрицательными бактериями	96
3.2.3. Влияние катионных полиэлектролитов на свойства дисперсии и красок на основе «Акрилан 101»	98
3.2.4. Влияние катионных полиэлектролитов на свойства покрытий на основе дисперсии «Акрилан 101»	102
3.2.5. Свойства ЛКМ и покрытий на основе дисперсии Acronal®S 790 +КБД 70/30	107
3.3. Влияние гуанидинсодержащих биоцидных добавок в водную дисперсию ПВА (ДФ 51/10С) производства ООО «АРИОН ГРУПП» ГОСТ 18992–80 и водно-дисперсионные краски ВД-ВА-251 (ТУ 2316-020-05015319–98) на её основе	109
3.3.1. Влияние биоцидных катионных полиэлектролитов на свойства ЛКМ и покрытий композиций на основе дисперсии ПВА	109
3.3.2. Влияние катионных полиэлектролитов на свойства дисперсии ПВА ..	113
3.3.2.1. Структура композитных плёнок дисперсии ПВА	113
3.3.2.2. Определение стабильности водной дисперсии ПВА	115
3.3.2.3. Влияние добавок на водостойкость покрытий на основе дисперсии ПВА	117

3.3.2.4. Влияние добавок на реологические характеристики дисперсии ПВА	118
3.3.3. Получение и исследование водно-дисперсионных красок на основе ПВА с комплексными биоцидными добавками	122
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	125
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	127
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	128
ПРИЛОЖЕНИЕ	150

ВВЕДЕНИЕ

Для получения лакокрасочных материалов (ЛКМ) могут быть использованы различные виды пленкообразующих систем: растворы в органических растворителях, водные дисперсии, органодисперсии и 100%-ные пленкообразующие системы. В настоящее время для получения покрытий наиболее широко используют водные дисперсии, в которых обязательным компонентом дисперсионной среды является вода. Устойчивая тенденция к развитию производства водно-дисперсионных ЛКМ обусловлена их экологической безопасностью и невысокой стоимостью. Водно-дисперсионные материалы (и покрытия на их основе) в процессе хранения и эксплуатации могут подвергаться биоразрушению под действием различных микроорганизмов – грибов и бактерий [1]. При биоповреждении краски возможны изменение вязкости, коагуляция дисперсии, изменение цвета, газообразование, появление постороннего запаха, при биоповреждении покрытия – появление серо-зеленых и других окрашенных пятен, налета плесени и бактериальной слизи, растрескивание, шелушение, отслаивание покрытий, образование бугров и отверстий [2-5].

Микроорганизмы образуют структурированные сообщества (био пленки) на любых поверхностях, в том числе на поверхности не перерабатываемых микроорганизмами полимеров, таких как полиэтилен [5]. Микробиологической инфекции и ее последствий можно избежать, контролируя качество и используя менее восприимчивое сырье и полуфабрикаты, соблюдая чистоту и гигиену, а также применяя эффективные биоциды широкого спектра действия [6].

Поэтому среди различных функциональных добавок для водных ЛКМ востребованы биоциды и фунгициды, необходимые для защиты материалов от биодеструкции и биообрастания. Также применение биоцидных материалов и покрытий в местах скопления людей может способствовать ограничению распространения патогенов, что особенно актуально в условиях крупных городов [5]. Различают тарные биоциды (предназначенные для защиты водно-

дисперсионных материалов при хранении в таре) и пленочные биоциды (предназначенные для защиты лакокрасочных покрытий) [7, 8].

В этой связи разработка новых нетоксичных биоцидных добавок для водных дисперсий поливинилацетата (ПВА) весьма актуальна. Перспективными для использования в ВДК могут быть полимерные биоциды – полиэлектролиты. Однако использование в водно-дисперсионных красках применения полиэлектролитов и других полярных добавок осложняется влиянием их на стабильность эмульсий термопластичных полимеров и возможностью концентрирования поликатионов в пространстве между коалесцирующими частицами латекса при формировании покрытия, что может негативно влиять на прочность и водостойкость покрытия [5].

Актуальность

Современный уровень развития технологий водорастворимых лакокрасочных материалов предоставляет возможность перехода от традиционных органорастворимых систем, характеризующихся экологической и пожароопасностью, к безопасным водно-дисперсионным покрытиям. Однако широкому распространению водорастворимых красок ограничивается их подверженность микробиологическому заражению, вызванная использованием биочувствительных компонентов и недостаточным соблюдением промышленной гигиены на различных этапах производства. Актуальной проблемой остается необходимость обеспечения защиты поверхностей в жилых и производственных помещениях, медицинских учреждениях и других объектах от микроорганизмов, снижающих эксплуатационные и декоративные свойства покрытий, продукты жизнедеятельности которых могут представлять серьезную угрозу здоровью людей. Загрязнение поверхностей микроорганизмами ухудшает санитарно-гигиенические условия, снижает долговечность покрытий и может представлять риск для здоровья. 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

Разработка водно-дисперсионных красок с биоцидными свойствами активно исследуется в контексте создания экологически безопасных и устойчивых к биопоражению материалов. Изучены составы, свойства полимерных дисперсий и действие различных биоцидов. Однако недостаточно данных о комплексном влиянии биоцидов на свойства покрытий и их долгосрочной эффективности, что требует дальнейших исследований.

Цель работы

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 дисперсии стирола с акрилом и дисперсии ПВА с различными полиэлектролитами.

1. Показана эффективность полиэлектролитов на подавление развития микроорганизмов в ЛКМ (тарный биоцид) и на покрытиях из ВДК. Определены концентрации биоцидов, при которых сохраняются основные эксплуатационные характеристики красок.

2. Проведены исследования влияния комплексного наполнителя ПГМГ-ГХ/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.

3. Установлено, что включение наполнителя ПГМГ-ГХ/ММТ в составы на основе стирола - акриловых дисперсий и поливинилацетатной дисперсии приводит к формированию композиций с выраженными антимикробными свойствами. Применение наполнителя 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. Это расширяет возможности применения таких материалов в строительной индустрии, где требуются покрытия с высокой долговечностью и устойчивостью к внешним воздействиям.

5. На основании экспериментальных данных установлены оптимальные соотношения комплексных добавок, обеспечивающие максимальное улучшение ключевых характеристик композиций (механическая прочность, водостойкость, биоцидная активность). Полученные результаты создают основу для разработки более эффективных рецептур полимерных материалов.

Таким образом, научная новизна работы заключается в создании новых композиционных полимерных материалов с использованием оригинальных наполнителей и добавок, что обеспечивает улучшение их свойств и расширяет область применения.

Практическая и теоретическая значимость

1. Предложен процесс получения композиций стирол-акриловой и ПВА дисперсий, который обеспечивает формирование покрытий с улучшенными биоцидными свойствами.

2. Определено влияние различных полиэлектролитов на вязкость и седиментационную устойчивость дисперсий и красок, что критически важно для технологичности нанесения и качества формирующихся покрытий.

3. Для использования в качестве биоцидной добавки в водно-дисперсионных красках выбран полигексаметиленгуанидин гидрохлорид. Показана эффективность введения ПГМГ-ГХ в качестве тарного и плёночного биоцида.

4. Для предотвращения нежелательного влияния полиэлектролита на свойства ЛКМ предложено применение ПГМГ-ГХ иммобилизованного на неорганическом носителе. Показано эффективное подавление развития

микроорганизмов комплексной биоцидной добавкой при сохранении технологических свойств красок, свойств покрытий.

Проведенные исследования имеют важное значение для теоретической базы создания ЛКМ с долговременной, эффективной защитой от биообрастания:

1. Изучены и предложены способы создания ЛКМ на основе дисперсий сополимера стирола с акрилом с полиэлектролитами и комплексными биоцидными добавками и на основе поливинилацетатной с комплексными биоцидными добавками. Полученные результаты позволили создать материалы, снижающие биообрастание покрытий.

2. Разработанные подходы к получению покрытий с биоцидными свойствами на основе комплексного наполнителя способствует развитию новых направлений в создании водно-дисперсионных красок с биоцидными свойствами, обеспечивающих долговременную защиту поверхностей, снижение биообрастания при сохранении экологической безопасности.

3. Исследования включают анализ свойств покрытий, таких как гидрофобность, адгезия, паропроницаемость и стойкость к биообрастанию. Полученные данные закладывают основу для создания материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Методология и методы исследования

Методологической основой исследования послужил комплексный подход к разработке и оценке водно-дисперсионных красок с биоцидными свойствами, включающий этапы подбора компонентов, модификации рецептур, а также изучения свойств полученных материалов.

В ходе работы использовались следующие методы:

- **Физико-химические методы анализа** — для определения вязкости, pH, стабильности и степени дисперсности лакокрасочных составов;

- **Механические испытания** — для оценки прочности плёнок, адгезии и стойкости к истиранию;
- **Микробиологические методы** — для определения биоцидной активности покрытий (тестирование на плесневые грибы и бактерии);
- **Оптическая микроскопия и спектроскопия** — для изучения структуры и однородности покрытия;
- **Статистическая обработка данных** — для оценки достоверности полученных результатов.

Применение указанных методов позволило провести комплексную оценку свойств разработанных материалов и установить закономерности влияния биоцидных добавок на характеристики водно-дисперсионных красок.

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 ИХХС 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.).

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.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Краски на водной основе

Генри Левинсон в 1933 году основал компанию «Перманентные пигменты», которая выпустила первую линейку водоразбавляемых акриловых эмульсионных красок под названием Liquitex® в 1954 году [9]. В настоящее время краски на водной основе получили широкое распространение, отличаются высоким уровнем пожаробезопасности, колеруются универсальными колерами, легко наносятся на любые поверхности, быстро сохнут после нанесения, покрытие имеют хороший внешний вид, образуют дышащее матовое покрытие, долговечны, многие устойчивы к воздействию влаги, могут быть использованы для наружных и внутренних работ. Так как в составе таких красок практически отсутствуют органические растворители, при нанесении покрытий отсутствует резкий запах, они признаются экологичными и безопасными для здоровья.

Краски на водной основе, представляют собой скорее «дисперсии» и «эмульсии» («латексы»), состоящие из крошечных шариков твердого аморфного полимера, взвешенных в воде. В водоэмульсионных красках полимер, где в качестве связующего вещества используются синтетические полимеры в виде эмульсии, в водо-дисперсионной – в виде дисперсии.

Пленкообразование эмульсионных красок происходит путем слияния частиц эмульсии. Процесс сушки, красок на водной основе включает первоначальное испарение воды, коалесценцию диспергированных полимерных сфер, после чего эти краски становятся нерастворимыми в воде после полного высыхания, образуя полимерное покрытие на окрашиваемой поверхности.

В 1953 году появились краски дисперсии сополимеров твёрдого метилметакрилата (ММА) и этилакрилата (ЭА), обеспечивающего гибкость и долговечность покрытий для дома, которые составляют их основной рынок. С конца 1980-х годов появились составы сополимеров поли(н-бутилакрилат/метилметакрилат), покрытия из них имеют тенденцию быть немного

более жесткими и более гидрофобными, чем смолы (полиэтилакрилат/метилметакрилат) ПЭА/ММА, что делает их более устойчивыми к воздействию окружающей среды. Стирол иногда частично или полностью заменил ММА для снижения производственных затрат при производстве дисперсии [11, 12, 17].

В лакокрасочной, клеевой и других отраслях промышленности востребованы водные дисперсии поливинилацетата (ПВА), применяемые (в зависимости от марки) как связующие водно-дисперсионных красок и как основа клеевых композиций (для бумаги, древесины и др.). Материалы на основе ПВА отличаются хорошей адгезией, светостойкостью, невысокой стоимостью, экологической безопасностью, недостатки ПВА – невысокие показатели водостойкости и биостойкости [10].

Распространению применению красок на водной основе препятствует их водно-дисперсионные краски (и покрытия на их основе) подвержены биодegradации. Разработка новых нетоксичных биоцидных добавок для водных дисперсий термопластов весьма актуальна. Перспективными биоцидами для водно-дисперсионных красок могут быть полиэлектролиты. Однако для композиций термопластичных полимеров, их использование в водно-дисперсионных красках может приводить к коагуляции красок, возможностью концентрирования поликатионов в пространстве между коалесцирующими частицами латекса при формировании покрытия, что может негативно влиять на прочность и водостойкость покрытия. Эта проблема не является специфической для использования полиэлектролитов для полимерных материалов на водной основе и может встречаться при разработке различных растворимых добавок [5].

Общие свойства высокодисперсных систем с жидкой дисперсионной средой. Высокодисперсные системы с жидкой дисперсионной средой делятся на:

- суспензии –микрогетерогенные системы с жидкой дисперсионной средой и твёрдой дисперсной фазой.

- эмульсии (латексы) представляют собой дисперсные системы, состоящие из нерастворимых или мало растворимых одна в другой жидкостей, лабильных гелей, или сеток с постоянными межмолекулярными связями [11], одна из которых полярная, называется «вода», а вторая неполярная или слабополярная жидкость в полярной называется «масло». Эмульсии делятся на прямые и обратные. Капля неполярной жидкости в полярной жидкости называется прямая эмульсия (м/в). Система, состоящая из капель дисперсной фазы из полярной жидкости дисперсионная среда неполярная - обратная (в/м). Для отнесения водных дисперсий к тому или иному типу используется величина межфазного поверхностного натяжения.

Лиофильные эмульсии - дисперсии полимера или его раствора в несмешивающемся с водой растворителе в водной среде, обладают термодинамической устойчивостью и могут образовываться в результате самопроизвольного диспергирования, если при этом изменение свободной энергии будет отрицательным меньше нескольких десятых мН/м.

Все лиофобные дисперсные системы обладают избыточной свободной энергией и являются термодинамически неравновесными и неустойчивыми, однако многие из них существуют весьма длительное время. Это подтверждает их агрегативную, кинетическую и фазовую устойчивости, которые обусловлены самыми разнообразными факторами: электростатическими с образованием двойного электрического слоя (ДЭС) на частицах, адсорбционного с образованием сольватных слоёв и ДЭС, структурно-механическими с образованием адсорбционных слоёв ПАВ или ВМС, энтропийными, броуновским движением, гидродинамическими с изменением свойств среды (плотности или вязкости).

Агрегативная устойчивость таких дисперсий обеспечиваются введением эмульгаторов (ионогенные ПАВ) или защитных коллоидов. Стабильное эмульгирование происходит за счет образования адсорбционного слоя на поверхности дисперсной фазы, образованного молекулами ПАВ, ВМС или и

твёрдого стабилизатора (эмульсии Пикеринга) [12]. Модификация позволяет переходить из одного типа эмульсии в другую в результате изменения температуры или состава системы, например, в/м в м/в, этот процесс называется инверсией фаз. Нарушение факторов устойчивости приводит к разрушению дисперсных систем.

Обычные лиофобные эмульсии различают либо по полярности дисперсной фазы и дисперсионной среды, либо по концентрации дисперсионной фазы в системе. Классификация по концентрации дисперсной фазы в системе делит дисперсные системы на три группы [13]:

- концентрация дисперсной фазы разбавленной эмульсии максимальна 0,1% (об.). Отличительной особенностью этих эмульсий является высокая агрегационная стабильность—за счет редких столкновений капель дисперсной фазы.

- концентрированная эмульсия. Концентрация дисперсной фазы варьируется от 0,1 до 74 об.%. При определённом повышении концентрации капли начинают взаимодействовать друг с другом. Эти эмульсии устойчивы к коалесценции в присутствии сильного межфазного адсорбционного слоя.

- эмульсия высокой концентрации. Концентрация дисперсной фазы превышает пороговую концентрацию максимально плотной упаковки монодисперсных сфер (74 об. %). Капли этих систем деформируются, приобретая форму многогранников, взаимодействие между межфазными слоями приводит к тому, что эмульсии начинают проявлять упругость, непрерывная фаза образует тонкие прослойки между каплями. движение капли отсутствует и дисперсионная среда имеет вид тонкой пленки. Однако гранулометрический состав реального гранулированного материала никогда не является монодисперсным. Если эмульсия состоит из полидисперсных капель, то даже при высоких концентрациях они могут сохранять сферическую форму [14, 15, 16].

Концентрация дисперсионной фазы в системе определяет вязкость эмульсии и особенности течения (рисунок 1): до определённой концентрации вязкотекучее и выше вязкопластическое с пределом текучести [11].

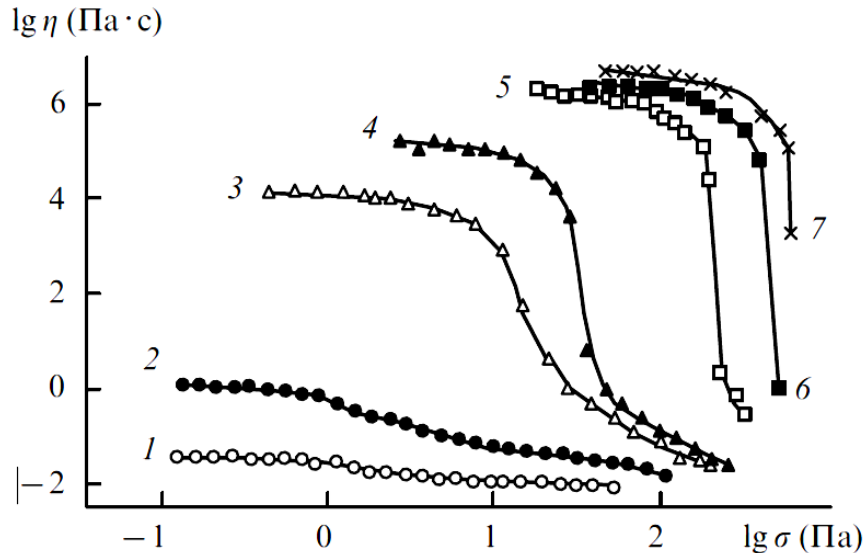


Рисунок 1 – Кривые течения от объёмной концентрации водной фазы эмульсии типа «вода-масло» -переход от вязкого к вязкопластическому течению.

Концентрация, % 1– 60, 2– 65,3, 3– 67,5, 4–70,5, 6–80, 7–85.

Классификация дисперсных систем по степени раздробленности частиц дисперсной фазы:

- грубодисперсные (микрогетерогенные, низкодисперсные), размер частиц дисперсной фазы $10^{-4} - 10^{-6}$ м;
- колоиднодисперсные (ультрамикрогетерогенные, высокодисперсные), размер частиц дисперсной фазы $10^{-7} - 10^{-9}$ м;

Эмульсии являются термодинамически неустойчивыми системами. В них происходят следующие процессы, приводящие к нарушению их однородности:

- обращения фаз изменение типа эмульсии от прямой к обратной или наоборот, может происходить при изменении факторов, влияющих на

гидрофильно–липофильный баланс системы или при увеличении концентрации дисперсной фазы [17, 18].

- седиментации: прямая – плотность капель дисперсной фазы больше плотности дисперсионной среды или обратная – плотность капель меньше плотности среды [19];

- коагуляция и флокуляция – объединение мелких частиц в более крупные агрегаты под действием Ван-дер-Ваальсовых сил при сохранении между ними границы раздела [19];

- коалесценция капель дисперсной фазы – слияние капель [20];

- изотермическая перегонка (переконденсация) или созревание по Оствальду – вследствие различия между химическими потенциалами (растворимостью) мелких и крупных капель эмульсии. (мелкие капли растворяются, крупные увеличиваются в размерах) [21, 22].

Кроме того, некоторые дисперсии в зависимости от химической структуры полимера, добавок, pH среды могут набухать находиться в ассоциированном виде, в состоянии коллоидного раствора или вторичной дисперсии или в виде молекулярного раствора – растворяться.

Для получения *лиофильных* водных дисперсий обычно используют пленкообразующие, имеющие большое сродство к воде. Лиофильные водные дисперсии представляют собой термодинамически устойчивые мицеллярные растворы полимеров [23, 24, 25].

1.2. Синтез латексов для красок на водной основе

Синтез латексов осуществляют в процессе эмульсионной полимеризации мономера, диспергированного в жидкой среде в виде капель. Основные компоненты эмульсионной полимеризации: мономер, дисперсионная среда (вода

от 30 до 60 % объема), инициатор, растворимый в воде, эмульгатор. Для полимеризации в эмульсии используются сопряженные диеновые, и виниловые мономеры.

В качестве источника свободных радикалов для инициирования процесса полимеризации используют перекись водорода, персульфаты и персульфаты, окислительно-восстановительные системы [26]. Для контроля/ограничения молекулярной массы в реакционную смесь также вводят агенты передачи цепи.

Нерастворимый в воде мономер диффундирует внутрь мицелл ПАВ. Свободные радикалы, инициирующие реакцию, возникают в водной среде, проникают в мицеллы, в которых происходит полимеризация мономеров. В результате образуются мелкодисперсные частицы полимера, стабилизированные эмульгатором [27, 28, 29].

По типу пленкообразующего вещества водоземulsionные краски подразделяют на:

- поливинилацетатные (ВА)
- на основе поливинилацетатной дисперсии;
- сополимеров винилацетатные (ВС)
- на основе водных дисперсий сополимеров винилацетата с дибутилмалеинатом или этиленом;
- на основе латексов типа СКС-65ГД [30],
- сополимеров бутадиена со стиролом;
- акрилатные (АК) - на основе сополимеров акрилатной дисперсии;
- на основе смеси сополимера винилхлорида с винилиденхлоридом и бутадиен-стирольного латекса.

Свойства краски и покрытия в значительной степени зависят от типа и свойств применяемых полимеров. Для определенных областей применения покрытий важно разрабатывать дисперсии, в которых полимеры, характеризуются

большой разницей между температурой стеклования и минимальной температурой пленкообразования. В случае статистических сополимеров это различие очень незначительно.

Поэтому в последние несколько десятилетий большое внимание уделяется синтезу композитных латексных частиц с различным составом и четко определенной морфологией, полученных методом поверхностной эмульсионной полимеризации различных мономеров [31, 32, 33]. Гибридные полимерные латексы, это коллоидные дисперсии, в которых каждая частица состоит по меньшей мере из двух различных полимеров, образующих гомогенную смесь внутри частицы или разделённых на микрофазы. [34]. У таких латексов “ядро” и “оболочка” состоят из двух различных полимеров (или сополимеров различного состава) с различными термодинамическими свойствами. Свойства этих полимерных частиц могут варьироваться от поверхности к центру. Поскольку коалесценция эмульсии обычно происходит на поверхности частиц, коалесцирующим компонентам требуется только размягчить оболочку для достижения хорошего пленкообразования. Также композитные частицы находят широкое применение при создании вододисперсионных красок в тех случаях, когда требуется сочетание свойств нескольких полимерных фазы в одном латексе.

Например, в работе [35] латексные частицы (акрилат-стирольной)/сердцевинной и (акрилат-стирольной) оболочкой различного состава были синтезированы методом затравочной полунепрерывной эмульсионной полимеризации. Как основной полимер, так и полимер-оболочка были сополимеризованы с использованием трех мономеров метилметакрилата, бутилакрилата и стирола с различными соотношениями компонентов. В синтезированных латексных частицах сердцевина и оболочка состоят из различных фаз с промежуточным слоем. Благодаря наличию в макромолекулярной цепи различных функциональных групп (сложноэфирных, карбоксильных) сополимеры могут придавать латексам различную устойчивость, обладают высокой адгезией к различным субстратам. Гидрофильные полярные группы, присутствующими на

поверхности латексной частицы, увеличивают гидратную оболочку, повышая стабильность системы. Введение гидрофильных мономеров в состав сополимеров значительно повышает морозостойкость латексов.

Также комбинации микрогеля и водорастворимой смолы получают для наиболее полного использования преимущества каждого из полимеров. Это позволяет получать превосходные водные связующие для различных покрытий [36].

1.3. Добавки, входящие в состав красок на водной основе

В состав вододисперсионных красок кроме пленкообразующих веществ входят пигменты, наполнители, вода и вспомогательные функциональные вещества: диспергаторы, эмульгаторы, стабилизаторы, загустители и модификаторы реологии, антивспениватели (пеногасители), антисептики, ингибиторы коррозии, а также добавки: гидрофобизирующие, структурирующие, коалесцирующие определяющие эксплуатационные свойства краски и покрытий, от срока годности до применения, долговечности и безопасности [37-41].

Они могут быть введены на различных этапах производства: при синтезе полимерной эмульсии и/или при составлении самой краски. Добавки в значительной степени определяют свойства краски и покрытия. За исключением нескольких летучих добавок, все добавки остаются в сухой пленке краски. Поэтому исследование их взаимодействия со связующим необходимо для понимания свойств и старения покрытий в процессе эксплуатации. Состав добавок производители подбирают в зависимости от требуемых свойств ЛКМ [42, 39].

Поверхностно-активные вещества: критическая группа компонентов, необходимых для создания мицелл для формирования частиц, а также для долговременной стабилизации частиц. Неионогенные поверхностно-активные вещества (например, алкилфенол этоксилаты) и анионные (например, лаурилсульфат натрия или додецилбензолсульфонат), обычно добавляют в количествах от двух до шести процентов по весу [43]. Они обеспечивают

стабильность дисперсии за счет электростатических и стерических механизмов. Вследствие малых размеров латексные частицы под действием флуктуаций (тепловых, концентрационных и др.) находятся в латексе в постоянном хаотическом движении, аналогичном броуновскому движению молекул жидкости. Так как концентрация частиц в латексах достаточно высока, то, двигаясь, они соударяются, вследствие чего может происходить агрегация частиц, приводящая к коагуляции системы. Устойчивость латексных частиц к агрегации определяется действием различных сил отталкивания, проявляющихся при соударениях. Электростатическое отталкивание характерно для систем, межфазный слой в которых содержит ионизуемые группы (COO^- , NH^+ и др.), входящие в состав молекул эмульгаторов, олигомеров или полимеров. Энтальпийное отталкивание характерно для латексов, межфазный слой в которых образован молекулами неионогенных ПАВ или полимеров, содержащих группы, способные к сильному взаимодействию с молекулами воды (гидратации).

Введение смешивающихся с водой органических веществ обусловлено необходимостью повышения пленкообразующей способности водно-дисперсионных пленкообразователей (введение коалесцентов - производных гликолей), морозостойкости (введение гликолей), различных добавок для улучшения розлива красок. Астабилизации происходит в результате нарушения адсорбционных и гидратационных равновесий в латексной системе при введении в водную фазу водорастворимых органических веществ (рисунок 2).

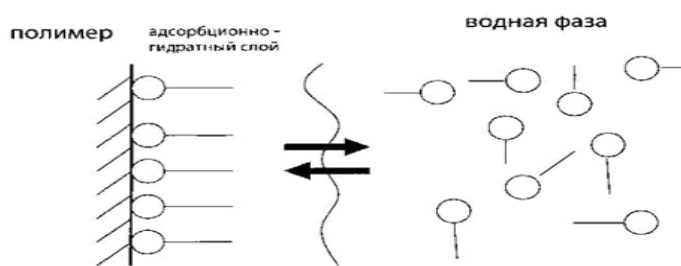


Рисунок 2 – Адсорбционное равновесие на границе полимер-вода в латексах

При выборе поверхностно-активных веществ необходимо учитывать возможность нарушения адсорбционного равновесия в системе, приводящего к

коагуляции эмульсии. В водной полимерной дисперсии молекулы ПАВ в силу своей поверхностной активности и дифильности адсорбируются на межфазной границе полимер-вода (рисунок 3), ориентируясь своей гидрофобной частью к гидрофобной поверхности полимера, а гидрофильной – в водную фазу. Вводимые в воду органические добавки, хотя и растворимы в воде, имеют в составе молекул гидрофобные фрагменты, например, этиленгликоль (рисунок 3):

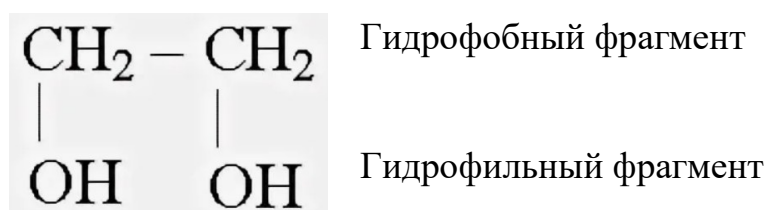


Рисунок 3 – Структурная формула этиленгликоля

Между адсорбированными молекулами и находящимися в водной фазе, устанавливается динамическое равновесие, определяющееся разницей в гидрофобности (или гидрофильности) сосуществующих фаз, сорбированными молекулами и молекулами, находящимися в водной фазе, причем чем больше эта разница, тем сильнее ПАВ проявляет свою поверхностную активность, и равновесие смещается влево. При сближении гидрофобности-гидрофильности равновесие смещается вправо, вплоть до полной десорбции молекул с полимерной поверхности.

Поэтому при введении в водную фазу органических добавок, содержащих наряду с гидрофобными фрагментами гидрофильные, происходит нарушение гидратационного равновесия вследствие взаимодействия молекул воды, находящихся в водной фазе, с гидрофильными группами молекул ПАВ, входящими в состав молекул органических добавок, образование гидратных оболочек вокруг этих групп. Вследствие этого водная фаза становится более гидрофобной, нарушается гидратационное равновесие, что может привести к дегидратации адсорбционно - гидратного слоя на границе раздела фаз, увеличению десорбции

ПАВ, уменьшению концентрации стабилизирующих молекул на поверхности полимерных частиц, разрушению адсорбционно-гидратного защитного слоя, уменьшению энергии энтальпийного отталкивания частиц и агрегации частиц при соударениях и его разрушению и коагуляции эмульсии (рисунок 4).

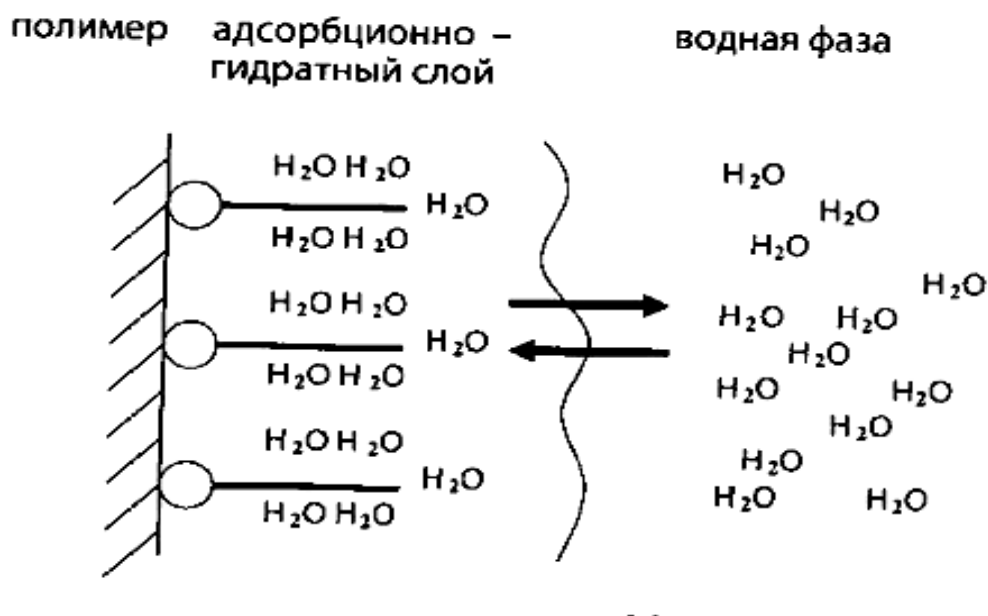


Рисунок 4 – Гидратационное равновесие на границе адсорбционно-гидратный слой-вода в латексах

Устранение коагулирующего действия органических добавок достигают путем эмпирического подбора природы добавок, обладающих минимальным коагулирующим действием, оптимальной концентрации и выбора условий введения добавок, обеспечивающих их минимальное коагулирующее действие.

Защитные коллоиды способствуют стерической стабилизации и являются водорастворимыми природными или синтетическими полимерными эмульгаторами, такие как гидроксипропилцеллюлоза и поливиниловый спирт. Поливиниловый спирт служит одновременно защитным коллоидом поливинилацетатных дисперсий, образуя нерастворимый в воде продукт в присутствии диметилмочевины или альдегида и NH_4Cl , повышает водостойкость ПВА-покрытий.

Пигменты и наполнители. Из неорганических пигментов в производстве красок на водной основе применяют двуокись титана анатазной и рутильной формы, метопон, кроны свинцовые и стронциевые, ультрамарин, окись хрома, железистоокисные и земляные пигменты. Не рекомендуют применять: свинцовые белила из-за их токсичности; цинковые белила и кроны, обладающие слабоосновными свойствами, и поэтому не совмещающиеся с водными полимерными дисперсиями; лазурь железную (милори), разлагающуюся в щелочных растворах (особенно при окраске штукатурки и цемента) с выделением оксида железа.

Из органических пигментов применяют азокпигменты (пигмент алый, пигмент красный, пигмент оранжевый прочный и др.) и фталоцианиновые (пигмент голубой фталоцианиновый, пигмент зеленый фталоцианиновый).

В вододисперсионные краски, наносимые непосредственно на металлические поверхности, вводят ингибиторные пигменты (хромат стронция, силикохромат свинца и др.), предохраняющие подложку от коррозии.

Из наполнителей применяют в основном тальк и барит, реже—мел и асбест, а каолин в особых случаях, в качестве добавки. Однако, некоторые наполнители (оксид магния, аэросил), обладая высокой гигроскопичностью, снижают грибостойкость покрытий [44, 45].

Вода

Вододисперсионные краски содержат около 50% (мас.) воды, причем половина этого количества входит в состав водной дисперсии пленкообразователя, а вторая половина расходуется на разбавление краски для доведения ее вязкости (консистенции) до требуемого значения. Используют дистиллированную воду (ГОСТ 709-72) или деминерализованную (умягченную) воду, получаемую путем умягчения водопроводной воды, обработкой двумя натрийкатионитными фильтрами. Жесткость воды должна быть не более 3 мэкв/л.

Буферы: обычно аммиак, добавляемый для поддержания pH от восьми до десяти для максимальной стабильности дисперсии из акрилового полимера [46].

1.4. Добавки, используемые разработчиками красок для достижения заданных эксплуатационных свойств

Смачивающие и диспергирующие агенты: добавляют при приготовлении пигментных паст; обеспечивают разрушение агломератов пигментов, ускоряют их диспергирование (перетир) в жидкой среде и равномерное распределение в красках - критический процесс в обеспечении стерической и/или электростатической стабилизации пигментов, формировании силы цвета. К числу диспергаторов относятся полифосфаты (полифосфат натрия, триполифосфат натрия и др.), лецитин, поливиниловый спирт.

При эмульгировании происходят два основных процесса - разрыв капель и их слияние. Эти процессы протекают одновременно, и относительные скорости этих двух процессов определяют конечный размер капель. Поверхностно-активные вещества будут влиять на оба этих процесса:

- уменьшая межфазное натяжение и энергию на границе раздела, тем самым способствуя разрыву,
- создавая барьер для коалесценции за счет взаимодействия между адсорбированными слоями на двух сталкивающихся каплях [47]. Способ разрыва (бинарный или множественный) определяется скоростью сдвига и концентрацией поверхностно-активного вещества.

Типичные смачивающие агенты включают этоксилаты алкилфенолов, ацетиленовые диолы, алкиларилсульфонаты и сульфосукцинаты, лецитин, полифосфаты (обычно соли кальция или калия олигофосфатов с двумя-шестью фосфатными звеньями) поливиниловый спирт поликарбоксилатов (натриевые и аммониевые соли полиакриловых кислот с молекулярным весом 2 000 – 20 000 [48,

49], т.е. аналогичные поверхностно-активным веществам, используемым при полимеризации.

Загустители и модификаторы реологии: необходимы для достижения желаемых свойств вязкости и текучести. Акриловые загустители функционируют за счет множественных взаимодействий с компонентами ЛКМ, образуя ассоциаты. Наиболее распространена группа производные целлюлозы, включая гидроксиэтилцеллюлозу, метилцеллюлозу и карбоксиметилцеллюлозу, загущающее действие которых основано на образовании водородных связей и гидратации молекул целлюлозы. Следует отметить, что производные целлюлозы подвержены биологической деструкции, что может приводить к деградации покрытия. Также важны набухающие в щелочи полиакрилатные эмульсии, которые значительно увеличивают вязкость при нейтрализации соответствующим основанием (например, аммиаком). Относительно новая группа органических модификаторов реологии) — это гидрофобно-модифицированные этоксилатные уретаны, при взаимодействии с дисперсией полимера образуют сетчатые структуры. Также можно использовать неорганические загустители, такие как формы бентоновых глин, в том числе бентониты, смектиты и аттапульгиты, а также пирогенный кремнезем [50].

Стабилизаторы замораживания-оттаивания: если краска на водной основе замерзает, образуются кристаллы льда, что нарушает стабильность дисперсии и происходят необратимые изменения из-за коагуляции полимера. Желательно наличие морозостойкой эмульсии м/в, способной сохранять структуру эмульсии после нескольких циклов замораживания-размораживания или способной к восстановлению после разрушения при простом встряхивании контейнера с эмульсионной композицией. Стабилизаторы замораживания-размораживания должны либо предотвращать разрушение эмульсии после замораживания-размораживания, либо обеспечивать возможность восстановления эмульсии после разрушения простым встряхиванием [46]. Включение от двух до

десяти процентов этиленгликоля или пропиленгликоля обеспечивает защиту от замерзания акриловой эмульсии. Например, раствор с концентрацией 30% пропиленгликоля замерзает при температуре около -10°C , а раствор 50% имеет точку замерзания около -32°C .

Коалесцирующие растворители добавляют для обеспечения образования пленки при различных температурах. Это - медленно испаряющиеся растворители с небольшой растворимостью в полимерной фазе. Они действуют как временное пластификатор, обеспечивающий образование пленки при температурах ниже температуры стеклования полимера, образующего дисперсную фазу [45], после чего медленно диффундируют к поверхности и испаряются, увеличивая твердость и прочность пленки. Типичными коалесцентами являются сложные эфиры спиртов, например, Texanol® (Eastman Chemical Co.), сложные эфиры бензойной кислоты, т.е. Velate® (Velsicol Chemical Co), эфиры гликоля, эфиры гликоля и н-метил-2-пирролидон.

Пеногасители: необходимы для уменьшения склонности эмульсии к пенообразованию, являющейся следствием включения в композиции поверхностно-активных веществ. Пеногасителями обычно являются минеральные или силиконовые масла. Силиконовые масла (полидиметилсилоксаны) гораздо более эффективны и активны, но с большой вероятностью вызывают дефекты пленки (кратеры, рыбий глаз и др.). Механизм действия пеногасителей до конца не ясен, но считается, что эти очень гидрофобные материалы перемещаются к границе раздела воздух-жидкость, что позволяет удалить воздух из плёнки [49, 45].

1.5 Особенности формирования покрытий на основе водоразбавляемых красок

Для получения лакокрасочных покрытий применяют разнообразные лакокрасочные материалы (ЛКМ), различающиеся по составу и химической природе пленкообразователя, состоящего из взвешенных в воде частиц аморфного

полимера. Двухфазная система удерживается во взвешенном состоянии поверхностно-активными веществами и/или другими стабилизаторами. Формирование покрытий из органодисперсий связано с удалением дисперсионной среды и коалесценцией полимерных частиц (переход золь – гель). Пленкообразование из водных дисперсий полимеров рассматривается многими авторами [10, 51, 52] как процесс ликвидации межфазной границы полимер - среда на поверхности подложки при одновременном удалении дисперсионной среды. Пленкообразующими свойствами обладают дисперсии полимеров, величина условно-равновесного модуля упругости которых, не превышает 3-5 МПа известно [53, 54, 55], иначе говоря, в условиях пленкообразования полимер должен находиться в высокоэластическом или вязкотекучем состоянии.

Водные дисперсии по величине межфазного поверхностного натяжения разделяют на лиофобные, лиофильные и переходного типа. В качестве пленкообразующих систем в основном используются водные дисперсии лиофобного и лиофильного типов.

Лиофобные водные дисперсии представляют дисперсию полимера не имеющего сродства с водой или его раствора в растворителе, не смешивающегося с водой. Агрегативная устойчивость таких дисперсий обеспечиваются введением эмульгаторов (ионогенные ПАВ) или защитных коллоидов, в качестве которых обычно используют водорастворимые карбоксиметилцеллюлоза, ПВА [46].

В лиофильных водных дисперсиях пленкообразующие имеют большое сродство к воде. Лиофильные водные дисперсии представляют собой термодинамически устойчивые мицеллярные растворы полимеров.

Устойчивость к воде обусловлена присутствием в их структуре полярных неионогенных

(-OH, -O-, -NH-C- и т.п.)



или ионогенных (-COOH, -COONa, -COONH₄ и т.п.) групп.

Неионогенные полярные группы образуют сильное диполь-дипольное взаимодействие с дисперсионной средой и специфическую сольватацию этих групп водой за счет водородных связей. А ионогенных групп, кроме того, обеспечивают ион-дипольное взаимодействие [46].

В зависимости от типа дисперсии пленкообразование происходит по разным схемам:

- Леофобная дисперсия: улетучивание дисперсионной среды (растворителя)
- промежуточный гель или порошок - удаление остаточного растворителя – плёнка.
- Органические дисперсии получают на основе аморфных и кристаллических полимеров. Для большинства полимеров после удаления летучих компонентов получается рыхлая плёнка. Пленкообразование (монолитизация), таких плёнок осуществляется при высоких температурах. Во время сушки леофобной дисперсии вода испаряется, сферические полимерные частицы сближаются, затем сливаются вместе, образуя сеть «медовых сот».
- Леофильные дисперсии (эмульсии). Пленкообразование происходит в результате испарения воды последовательно: сближение латексных частиц и увеличение их взаимодействия с образованием промежуточного геля, дальнейшим его уплотнением и удалением остаточной воды из плёнки, полное слияние частиц, устранение межфазных границ и образование монолитной пленки. По такому механизму протекает образование покрытий из водных дисперсий поливинилацетатов, полиакрилатов и других полимеров.

Формирование плёнки из водоразбавляемой дисперсии и можно разделить на три стадии:

- Первой стадией (обычно заканчивается в течение 10–15 мин) является испарение небольшого количества воды до тех пор, пока частицы не начнут взаимодействовать, в результате вязкость значительно повышается. На первом этапе потеря воды начинается, с большой скоростью, но очень быстро снижается,

в результате образования на поверхности более сухого слоя (скин-слоя) на верхней части пленка, препятствующего испарению воды.

- Второй этап происходит постепенное снижение скорости испарения воды из плёнки, также приписываемого «наступающему фронту высыхания», частицы деформируются, а и большая часть воды испаряется. Всего несколько процентов воды остается в пленке, вязкость становится очень высокой.

- На третьем этапе происходит взаимодиффузия полимерных цепей на границе между отдельными латексными частицами. Стадия взаимопроникновения полимерных цепей начинается, как только частицы начнут соприкасаться, может продолжаться от нескольких минут и до недели (вследствие высокой вязкости полимера). На рисунке 5 представлены зависимости скорости высыхания от доли твёрдой фазы для дисперсии на водной основе.

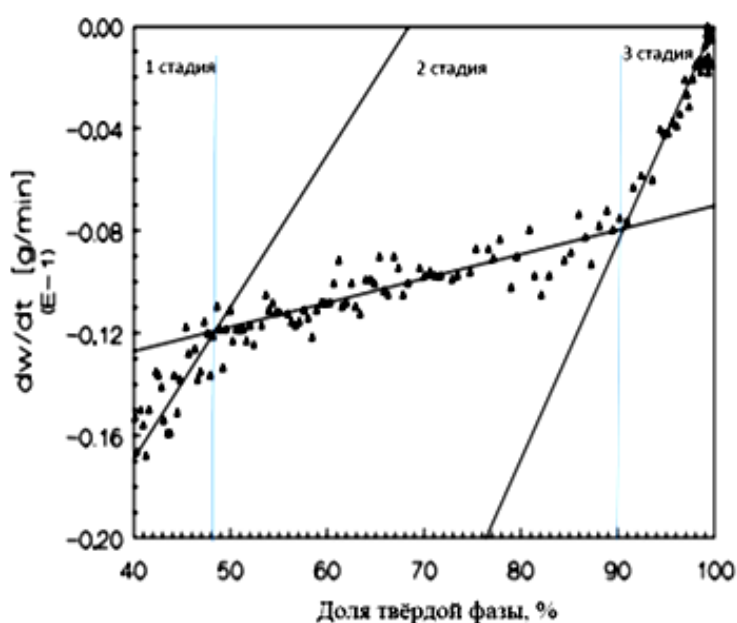


Рисунок 5 – Зависимость скорости высыхания от доли твёрдой фазы [56]

Высыхание краски можно изучать по вязкости высыхающей пленки и определяется, как сила, которую испытывает зонд, когда его вдавливают в лакокрасочную пленку. После начального периода сушки сила, воздействующая на

зонд, увеличивается пропорционально вязкости лакокрасочного покрытия. После достижения окончания открытого времени, до высыхания краски пленка становится нелипкой, зонд больше не проходит через пленку краски, и поэтому он будет показывать только силу, необходимую для приведения зонда к поверхности краски, что обычно намного меньше (рисунок 6).

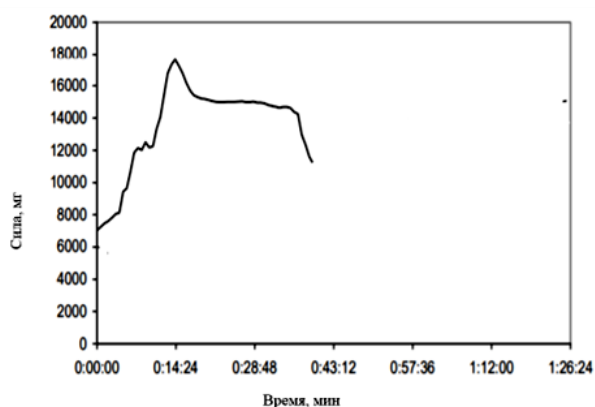


Рисунок 6 – Зависимость сила от времени

Максимальная доля упаковки частиц дисперсионной краски достигается при увеличении содержания твердых веществ всего на несколько процентов. Это приводит к быстрому увеличению вязкости этого типа краски.

На рисунке 7 приведена схема образования пленки из водной дисперсии полимера.

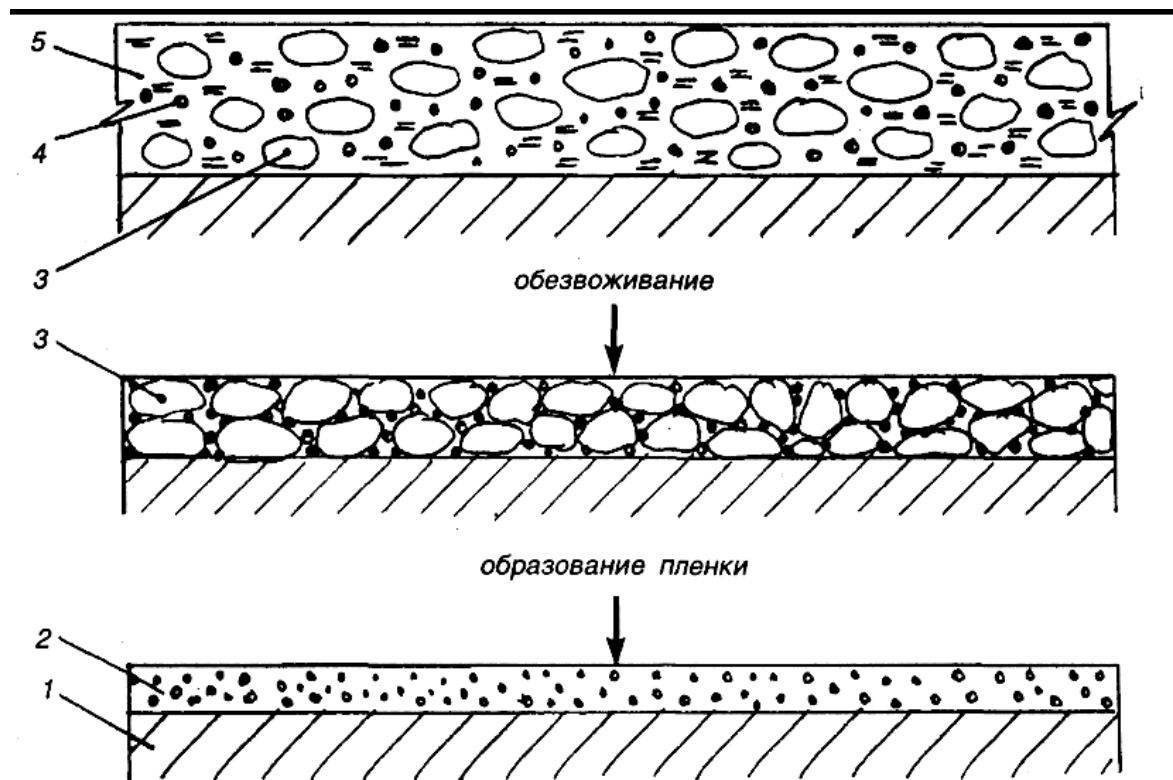
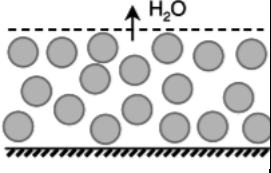
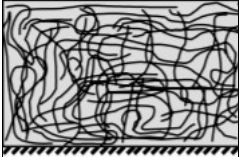
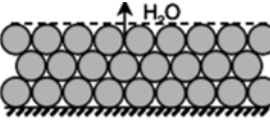
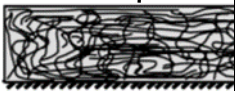
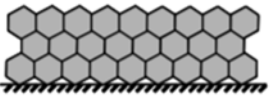
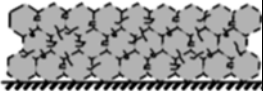


Рисунок 7 – Схема образования пленки из водной дисперсии полимера

1 – подложка; 2 – красочная пленка; 3 – частица полимера; 4 – пигмент; 5 – вода

В таблице 1 приведены схемы плёнообразования из водных дисперсий и на основе растворителей.

Таблица 1 – Сравнение плёнообразования из водных дисперсий и на основе растворителей

Водоразбавляемые			На основе растворителей		
Исходное состояние системы. Дисперсия в воде			Исходное состояние системы. Раствор полимера		
Стадия 1. Вода испаряется, частицы контактируют, начинается слияние	минуты		Испарение растворителя. Высокая подвижность полимерных цепей	часы	
Стадия 2. Частицы деформируются и плотно упаковываются	часы				
Стадия 3. Границы между отдельными латексными частицами исчезают, происходит взаимопроникновение полимерных цепей на границах раздела частиц	от дня до недели		Плёнка. увеличение молекулярной массы в результате окисления кислородом воздуха	От дней до года	

В конце концов, границы между частицами становятся едва заметными, и пленка считается непрерывными. Коалесценция пленки достигается только тогда, когда происходит межчастичная диффузия полимерных цепей.

Полимер лишь в редких случаях растворяется в воде, и при разделении фаз образуется по меньшей мере две основные фазы, в одной из которых преобладает вода, а в другой - полимер. В этих системах хорошим приближением является предположение, что концентрация полимера в воде незначительна, и наоборот. Количество органических растворителей в этих системах относительно невелико, но они играют очень важную роль в процессе пленкообразования. Следовательно, важно понимать особенности их испарения в таких системах. Процесс испарения в таких системах можно описать следующим образом:

1. На первом этапе вода и низкокипящие органические растворители испаряются примерно с постоянной скоростью, равной отношению давлений насыщенных паров чистых компонентов при одинаковом внешнем давлении, определяется соотношением воды и органических растворителей в водной и полимерной фазах, а также внешними условиями. Высококипящие компоненты испаряются лишь в незначительной степени.

2. По мере испарения более летучих компонентов, включая воду, высококипящие компоненты вытесняются в полимерную фазу, и их испарение будет определяться взаимодействием полимера с растворителем. Когда вода испарится, останется фаза, состоящая из полимера и коалесцирующего агента (при условии, его полной растворимости в полимере). Скорость испарения будет определяться концентрацией коалесцирующего агента в полимере.

3. По мере того, как высококипящие компоненты постепенно испаряются, образуется все более плотная пленка. Это может привести к диффузионному сопротивлению испарению [56].

Полимерная эмульсия существует в виде стабилизированных капель жидкости в воде и, как следствие, имеет температуру стеклования (T_g) ниже комнатной температуры. Полимеры со значениями T_g ниже температуры нанесения могут образовывать полностью закрытые пленки, поскольку молекулы полимера могут диффундировать между соседними каплями.

Полимерные дисперсии, имеющие T_g , превышающие комнатную температуру. Для образования пленки потребуются коалесцирующие вещества, если только невозможно отверждение покрытия при температуре, превышающей T_g полимера. Для полимерных дисперсий обычно требуется более высокий уровень коалесцирующего агента, чем для полимерных эмульсий.

Также распространены более сложные полимерные системы, такие как градиентные полимерные дисперсии и полимерные дисперсии "ядро-оболочка". Свойства этих полимерных частиц могут варьироваться от поверхности к центру. Поскольку коалесценция обычно происходит на поверхности частиц, коалесцирующим агентам требуется только размягчить оболочку для достижения хорошего пленкообразования. Добавка коалесцирующего растворителя придает частицам полимера пластичность во время испарения воды и, даже после того, как вода испарится, а также при температурах несколько ниже температуры стеклования полимера.

Набухания частиц облегчает пленкообразование и позволяет получать покрытия при пониженных температурах. При этом, важное значение имеет последовательность испарения компонентов дисперсионной среды: испарение разбавителя (воды) должно опережать испарение растворителя.

Различают коалисценты, практически не смешивающиеся с водой и смешивающиеся с водой хорошо. Наиболее эффективные коалисценты не смешиваются с водой, диффундируют в полимерную частицу, пластифицируют её, эффективно снижая температуру стеклования. Водорастворимые коалисценты в основном находятся в водной фазе и пластифицируют поверхность полимерной частицы. В системе полимерная частица/вода содержание коалисцента зависит от его растворимости в каждом компоненте и его концентрации в системе. Вода может снижать эффективность водорастворимого коалесцирующего агента. Поэтому такие водорастворимые растворители, как пропиленгликоль и бутилгликоль, могут эффективно способствовать коалесценции только после испарения воды из плёнки.

Полимерные эмульсии с низкой температурой стеклования можно использовать без коалесцирующих агентов. Образование пленки из таких эмульсий и ее текучесть могут быть улучшены за счет использования небольшого количества коалесцирующего агента. Но образующиеся полимерные пленки, как правило, более мягкие и менее прочные. Проанализируем влияние температуры стеклования на свойства покрытий на примере акриловых красок. Низкая T_g делает их резиноподобными при комнатной температуре, способствуя прилипанию грязи и переносимых по воздуху загрязнений. Низкие температуры и влажность особенно вредны, так как могут вызвать значительное снижение эластичности пленки и последующее растрескивание краски при изгибе, как показано в работах [57, 58] в которых пленки подвергались воздействию различных комбинаций температуры и относительной влажности. Прочность и жесткость пленок акриловых красок увеличивается по мере снижения температуры и относительной влажности, особенно в условиях относительной влажности 40-50% при 15 °C и ниже. Однако при очень низких температурах, таких как -3°C, прочность также начинает снижаться. При относительной влажности 40 % хрупкость возникает при 5 °C, но при относительной влажности 5 % этот показатель возрастает до 11 °C. Таким образом, низкие температуры и низкая относительная влажность (зимние условия), делают покрытия акриловой эмульсией хрупкими и склонными к растрескиванию. А теплая и влажная среда, может способствовать развитию роста плесени [59]. В этом случае рыхлую плесень и грязь можно удалять сухой щеткой и вакуумированием, а затем дистиллированной водой и неионогенным поверхностно-активным веществом. При этом поверхность краски становится матовой, а плесень оставляет черные пятна на некоторых участках краски.

Если дисперсия на основе кристаллических полимеров, то коалесценция возможна только после плавления кристаллитов т.е. выше $T_{пл}$, в результате чего происходит более полное слияние полимерных частиц и формирование более плотной плёнки.

При использовании коалесцирующих добавок необходимо учитывать, что увеличивается вязкость дисперсии за счет набухания и сольватации частиц полимера, причем эффект усиливается при большем количестве гидрофильных растворителей, также коалисценты–низкомолекулярные вещества могут снижать грибостойкость покрытий, ввиду способности микроорганизмов использовать их как источники углерода.

Степень коалесценции зависит от множества условий, включая условия окружающей среды при сушке:

- температуры стеклования полимера;
- минимальной температуры образования пленки (МТОП), при которой водные дисперсии образуют необратимую пленку. Чем выше МТОП дисперсии, тем выше твердость покрытия. Чем ниже МТОП дисперсии, тем выше его эластичность;
- модуля упругости и вязкость смолы;
- типа коалесцирующих агентов и количества [60, 61, 62].

Краски, высыхающие немного ниже их T_g и МТОП, когда коалесценция неполная образуют в плёнках поры, микропустоты или рыхлый порошкообразный слой [63, 64, 65].

Также при выборе коалисцентов и их концентрации в дисперсии необходимо учитывать снижение температуры плёнки в результате испарения растворителей (воды и органических растворителей, растворённых в воде и полимерной фазе) и внешних факторов–скорости тепло- и массообмена с окружающей средой [56].

1.6. Пористость покрытий

Покрытия из вододисперсионных красок на основе дисперсий имеют микропористую структуру из множества мельчайших пор. Поэтому воднодисперсионные краски проницаемы для водяного пара, но не для капелек

воды. Остающиеся в покрытии после высыхания красок поры или микропустоты, можно обнаружить с помощью световой или сканирующей электронной микроскопии [66, 67, 68].

Пористость покрытий вододисперсионными красками уже давно используется для регулирования влажности подложки и предотвращения скопления конденсата под слоем покрытия. Если пары влаги не могут свободно проникать через покрытия, это может привести к скоплению влаги, образованию плесени, гниению материалов или преждевременному разрушению конструкций. Различное давление водяных паров внутри и снаружи помещений, возникающее вследствие разности температуры может выравниваться за счет диффузии через покрытие, предотвращая образования конденсата под ним. Через покрытие фасадных или интерьерных красок водяные пары должны свободно диффундировать, обеспечивая естественную вентиляцию и регулирование влажности поверхности. Определение паропроницаемости покрытий проводят по методике [69]. Акрилаты идеально подошли в качестве покрытия для дерева, потому что они пропускают водяной пар, снижая риск отслоения подложки от основы под воздействием влаги [70]. Акриловые же краски, основу которых составляет только акрил, как правило, образуют довольно плотную пленку, которая не создает достаточного влагообмена.

Однако пористость может привести к прилипанию грязи, что затрудняет очистку покрытия, проникновению и росту микроорганизмов в объеме покрытия и на подложке [71, 72, 59]. Подобные опасения высказывались в публикациях по поводу точечных отверстий или кратеров, часто образующихся при нанесении эмульсионных красок [66], хотя это явление может иметь место и в других типах красок, даже на масляных основах. Также предположили, что пустоты могут задерживать чистящие средства для консервации за счет капиллярного эффекта, что может привести к долговременному повреждению покрытий [73].

1.7. Влияние поверхностно-активных веществ и стабилизаторов на свойства красок и покрытий

Поверхностно-активные вещества или стабилизаторы являются необходимыми ингредиентами всех эмульсий они специально добавляются как часть рецептуры. Основной функцией поверхностно-активных веществ является получение небольших капель на стадии эмульгирования (синтеза) и обеспечение долгосрочной стабильности после их приготовления [74]. Кроме того, поверхностно-активные вещества влияют на плёнообразование из эмульсий. Упрощённое представление процессов, приводящих к образованию плёнки во время сушки, вода испаряется, происходит астабилизация эмульсии, сближаются сферические частицы полимера, которые затем соединяются вместе, образуя «сотовую» сетку. А в высохших пленках, особенно в тонких границах между коалесцирующими полимерными частицами находятся ПАВы [75-80].

Предполагают, что поверхностно-активные вещества (и другие добавки) мигрируют как на поверхность эмульсии, так и на границу раздела эмульсия/подложка [81-84]. Чем меньше поверхностное натяжение, на границе раздела подложка – капля, ниже вязкость и больше плотность капли, тем быстрее происходит растекание капель. Чем выше поверхностное натяжение, сжимающее каплю, тем меньше скорость растекания капли. В результате миграции ПАВ на поверхность подложки снижается поверхностное натяжение капля / подложка, и снижается поверхностное натяжение, сжимающее каплю, что увеличивает смачиваемость и растекаемость краски по поверхности субстрата [81, 82]. Также ПАВ, мигрирующие на границу раздела эмульсия/подложка, могут увеличивать способность капель дисперсии проникать (впитываться) в пористые субстраты [85]. Во время высыхания лакокрасочного покрытия, капиллярное давление выталкивает воду и водосмешиваемые добавки на поверхность пленки [86]. Физическое высыхание плёнки протекает от поверхности внутрь лакокрасочного материала, что означает, что только свободные от воды слои могут образовать плёнку. После высыхания поверхностно-активные вещества (и другие добавки)

могут находиться на поверхности покрытия и в пространствах между неполностью коаластирующимися каплями эмульсии [82].

Поверхностно-активные вещества на поверхности пленки могут изменить ее блеск, однородность, вызывают нарушение адгезии лака [87] и способствуют загрязнению и росту микроорганизмов на поверхности [88, 89].

Пузырьки воздуха, образующиеся при производстве краски в заводских условиях, разбалтывании во время транспортировки или перемешивания и

нанесения на поверхность кистью либо валиком, стабилизируются ПАВми, и после высыхания или остаются в покрытии или образуют на поверхности кратеры или восходящие каналы, которые выглядят как «иголочные проколы». Также ПАВ могут влиять на свойства высушенной пленки [90].

Таким образом коалесцирующие поверхностно-активного вещества должны:

- иметь параметры растворимости, близкие к параметрам растворимости полимерного связующего;
- значительно снижать поверхностное натяжение покрытий на водной основе при 0,1-1,0 мас. %;
- содержать очень низкое содержание летучих органических соединений;
- значительно снижать минимальную температуру пленкообразования, обеспечивать образование пленки в широком интервале температур;
- испаряться медленнее, чем вода, дольше оставаться в плёнке при высыхании покрытия;
- оказывать минимальное влияние на эксплуатационные свойства покрытия: обеспечивать однородность окраски, не способствовать загрязнению при эксплуатации;
- улучшать целостность плёнки, прочность, стойкость к истиранию;

- снижать пенообразование;
- введение коалесцирующих поверхностно-активных вещества не должно вносить существенных изменений в рецептуру ЛКМ.

1.8. Сшивание покрытий

Необходимая прочность покрытия не всегда может быть достигнута даже при полной коалисценции эмульсии. Поэтому в некоторых случаях для повышения жёсткости и прочности покрытий в краски вводят сшивающие агенты.

Сшивание акриловых эмульсий может происходить во время полимеризации/производства полимерной смолы-сырца, высыхания/коалесценции лакокрасочная пленка; и при старении (как естественном, так и ускоренном) высушенной пленки, а также, в зависимости требований к покрытию, степень сшивания акриловых эмульсий регулируют, вводя сшивающие агенты [91, 92]. Для сшивки стиролакриловых и акриловых дисперсий используют различные одно- или двухкомпонентные системы сшивания [93-95] или комбинируют с алкидными эмульсиями.

Алкидные эмульсии сшиваются при комнатной температуре или с помощью катализаторов, образуя сшитый полимер [96].

1.9. Влияние пигментов на свойства вододисперсионных красок

Водно-дисперсионные краски выпускаются в основном белого цвета. Для создания нестандартных цветов в краски добавляют пигменты. Пигменты – это красящие вещества, неорганические или органические, природные или синтетические. Они придают краскам цвет и непрозрачность, влияют на свойства покрытий: могут повышать прочность адгезионной связи с подложкой, укрывистость, прочность, водопоглощение, паропроницаемость, устойчивость к действию воды, атмосферным воздействиям, часто являются эффективными поглотителями УФ-облучения, повышают величину коэффициента отражения солнечного света. Пигменты вводят в краски в виде сухой пигментной пудры или

готовых водных дисперсий, представляющих диспергированные в воде пигменты с загустителями, стабилизаторами и эмульгаторами, биоцидами.

Неорганические пигменты, как правило, обладают повышенной стойкостью к свету по сравнению с органикой. Из двух различных кристаллических форм белого пигмента диоксида титана рутил, а не анатаз, подходит для краски для наружных работ, потому что они гораздо меньше реагируют на ультрафиолетовое излучение. Анатаз, при облучении ультрафиолетом (в солнечном свете на поверхности Земли интенсивность ультрафиолетового излучения составляет примерно 5%), образует радикалы, это может приводить к окислению и деструкции плёнкообразующего [97], а также придаёт покрытию антимикробные свойства [98, 99].

Хроматы свинца и цинка, фосфат цинка, придавая белый цвет покрытиям, также являются антикоррозионными компонентами [100]. Отходы мрамора в качестве активного пигмента или минерального наполнителя строительных красок на основе ПВА повышают устойчивость к атмосферным воздействиям. повышают долговечность краски и фотолитическую стабильность, укрывистость, стойкость к истиранию, микробиологическому и к атмосферным воздействиям [97].

1.10. Биоциды для лакокрасочных материалов

Агрессивное воздействие микрофлоры проявляется в более высокой (в два–три раза) скорости разрушения материалов и объектов, чем при электрохимической коррозии, и сопровождается резким снижением эксплуатационных характеристик, таких как прочность, защитные показатели, внутреннее напряжение, трещинообразование, электрофизические показатели, теплостойкость [101]. Биостойкость лакокрасочных покрытий в значительной степени зависит от их состава, химической природы полимерного связующего, пигментов, растворителей, разбавителей, стабилизаторов, отвердителей, а также от материала (подложки), на поверхность которого наносится покрытие. Биостойкость ЛКП

зависит и от его гидрофобности и распределения конденсата влаги на поверхности покрытия. Чем выше гидрофобность покрытия, тем выше его грибостойкость. ЛКМ и покрытия на основе вододисперсионных красок в процессе хранения и эксплуатации подвергаются биоразрушению под действием различных микроорганизмов. Характерные признаки биоповреждения водорастворимых эмульсионных красок – изменение их цвета, газообразование, появление постороннего запаха, разжижение, желатинизация [101].

Плёнкообразующие вещества, в основном, определяют биостойкость лакокрасочных материалов и защитных покрытий на их основе. Решающим фактором, с одной стороны, служит химическое строение полимерного плёнкообразователя, а с другой – его физические свойства как в неотверждённом, так и в отверждённом состоянии (набухаемость, влагоёмкость, твёрдость, гладкость поверхности, пористость и др.) [101].

Непластифицированные дисперсии поражаются грибами сильнее, чем пластифицированные. Негрибостойки не только покрытия, но и сами краски, которые в процессе хранения поражаются плесневыми грибами и бактериями, при этом снижается их вязкость, образуются газовые продукты и т.д. [101].

Пигменты – второй важный компонент ЛКМ, от которого зависит их биостойкость, придают краске нужный цвет и кроющую способность, регулируют вязкость, повышают водостойкость и стойкость к солнечной радиации покрытия. Окись цинка, оксид меди (I), метаборат бария и некоторые другие пигменты обладают фунгицидными свойствами и поэтому повышают биостойкость содержащих их ЛКП. Окись цинка с примесью окиси свинца придают защитной плёнке ЛКП лучшую биостойкость, чем окись цинка, смешанная с карбонатом свинца. Ряд неорганических пигментов и наполнителей, например, тальк, графит, слюда-мусковит снижают биостойкость ЛКМ [101].

Воздействие грибов заключается не только в обрастании материалов мицелием, а и в разрушающем действии метаболитов грибов. То есть судить о

деструктивном воздействии следует не по степени обрастания, а по интенсивности выделения метаболитов, способствующих процессу биокоррозии [101].

Биоциды, предназначенные для защиты ЛКМ и покрытий от микробного заражения. Последствиями недостаточной микробиологической защиты лакокрасочной продукции, как правило, являются изменение цвета, газообразование, появление неприятного запаха, изменение реологических характеристик ЛКМ, рН, вздутие упаковки, ухудшается нанесение краски.

При биоразрушении лакокрасочного покрытия и развитии плесени, вызывающей появление характерных серо-зеленых и других окрашенных пятен, бактериальной слизи, снижается его блеск, растрескивание, шелушение увеличивается пористость, на поверхности появляются черные пятна, происходит отслаивание покрытий, образование бугров, внутри подложки — рост грибковых микроорганизмов. Биологическая стабильность покрытий - это способность материала после нанесения противостоять деградации под воздействием биологических агентов.

Различают водорастворимые биоцидные добавки (консерванты) с широким спектром действия по отношению к бактериям, дрожжам и плесени, защищающие водно-дисперсионные ЛКМ при хранении в таре от загрязнения при производстве, транспортировке и хранении и плёночные консерванты-биоциды, предназначенные для защиты покрытия к воздействию дрожжевых и мицелиальных грибов, образующих пушистые, нитевидные, паутинообразные, ватоподобные или мучнистоподобные колонии., плесени, бактерий. [102, 103].

Среди тарных биоцидов, обычно вводимых в краску в малых дозах (менее 1 % вес.), наиболее распространенными являются, азотные и серосодержащие гетероциклы, такие как изотиазолиноны хлорацетамид, метилбензизотиазолиноны, хлорметилизотиазолиноны, метаборат бария (бинарное неорганическое соединение состоящее из бария и борной кислоты) и доноры формальдегида, такие как 1-(3-хлораллил)-3,5,7-триаза-1- азония адамантана хлорид и т.д. Хотя

акриловые эмульсии обычно содержат консерванты, дополнительные консерванты добавляют при изготовлении краски, чтобы избежать эффекта разбавления при добавлении воды и других компонентов.

В свою очередь, биоциды, защищающие покрытия (гигиенические) и окружающую среду (противообрастающие и экологически активные) от воздействия бактерий, плесени, водорослей и мхов, практически не должны растворяться в воде в отличие от водорастворимых биоцидов, используемых в составе водно-дисперсионных ЛКМ в качестве тарных консервантов.

Современные требования, предъявляемые к качеству и надежности водно-дисперсионных ЛКМ и ПК на их основе, диктуют необходимость применения продуктов обоих типов [104-108].

Большое значение в возникновении очагов биоповреждения имеют экологические факторы, химический состав компонентов полимерных материалов, степень загрязнения окружающей среды и т.д. Эти же условия определяют состав биодеструкторов, типичный для той или иной группы материалов. Различные процессы, влияющие на старение, могут протекать одновременно или не совпадать по времени, но в большинстве случаев они взаимно дополняют друг друга, ускоряя разрушение материалов и ухудшая их эксплуатационно-технические и декоративные свойства [1].

Большую роль в процессах биокоррозии лакокрасочных покрытий играют микроскопические грибы, а также углеводородокисляющие и сульфатредуцирующие микроорганизмы. Грибы, разрушающие полимеры, продуцируют комплекс аминокислот, органических кислот и ряд ферментов, воздействующих на субстрат. Бактериальные поражения встречаются реже и проявляются в виде бесцветного или окрашенного слизистого налёта. Среди микроорганизмов, повреждающих ЛКП, часто встречаются грибы родов *Aspergillus*, *Penicillium*, *Penicillium niger*, *Fusarium*, *Trichoderma*, *Alternaria*, *Cephalosporium*, *Pullularia*, бактерии родов *Pseudomonas*, *Flavobacterium*. Видовой

состав грибов, повреждающих ЛКП, специфичен для различных почвенно-климатических зон. Он формируется из видов, составляющих сообщество, характерное для почв той или иной зоны [1].

Грибы начинают развиваться на ЛКП, используя в качестве питания вещества, входящие в состав покрытия, либо загрязняющие поверхность ЛКП. Разрушение происходит вследствие механического воздействия мицелия гриба на покрытие, а также после контакта с метаболитами, выделяемыми микромицетами в результате их жизнедеятельности [101].

Антимикробное действие биоцидов зависит от их химического строения и строения клеток микроорганизмов. Клеточные стенки различных микроорганизмов имеют разную структуру, поэтому взаимодействуют с биоцидными веществами не одинаково и отличаются устойчивостью к воздействию различных классов химических веществ. Поверхности клеточных мембран, имеющие отрицательно и положительно заряженные участки, становятся многовалентными противоионами полиэлектролита, определяющими особенности их взаимодействия. Поверхностный заряд оболочки микроорганизмов зависит от её структуры и взаимодействия с окружающей средой. Заряд клеточной поверхности влияет на поступление метаболитов в клетки [109]. Также адгезия бактерий к различным поверхностям зависит от электростатических взаимодействий между ними [110]. В естественных условиях микробные клетки обладают общим отрицательным зарядом [110], поэтому наиболее широкое практическое применение нашли катионные полиэлектролиты, которые губительно действуют на грамположительные и грамм-отрицательные бактерии, дрожжевые и нитчатые грибы. Но в мембране клетки также имеются молекулы, несущие положительные заряды, поэтому и анионные полиэлектролиты губительно действуют на микроорганизмы, но при более высоких концентрациях. Взаимодействие поликатионов и белков приводит к изменениям структурных характеристик мембран [111], адсорбируясь на клеточных мембранах микроорганизмов,

вызывают денатурацию белка, уменьшение проницаемости, приводящие к подавлению обмена веществ и дыхания клеток, нарушают целостность мембран, что приводит к лизингу клеточной жидкости.

Микроорганизмы не только устойчивы ко многим биоцидам, но и быстро адаптируются к неблагоприятным факторам, в том числе и к воздействию антисептиков и т.д. Это обусловлено выживанием наиболее устойчивых (резистентных) штаммов популяции микроорганизмов при контакте с биоцидами. Необходимо создавать биоциды с различными функциональными группами, что должно затруднять привыкание микроорганизмов. Одновременно растут требования к экологической безопасности препаратов и их производствам, токсичности, аллергенности, поэтому есть необходимость получения новых экологически безопасных биоцидных препаратов. Сравнение различных групп химических соединений приводит к выводу, что наиболее перспективными и приемлемыми к употреблению являются ионогенные и амфолитные поверхностно - активные вещества (ПАВ).

Действие различных классов биоцидов на клетки микроорганизмов разнообразны. Эффективность действия антимикробных средств также зависит от их способности проникать внутрь клетки и вступать в контакт с различными функциональными группами ее содержимого, нарушая процессы метаболизма и образования клеточных структур. В работах [112-115] показано влияние различных характеристик полиэлектролитов и белков, а также числа метиленовых групп, ионной силы в полиэлектролитах (которая также варьируется в зависимости от pH среды), на образование комплексов белок-полиэлектролит, приводящих к изменениям стабильности и растворимости белков. Взаимодействие белков с полиэлектролитами зависит от заряда и гидрофобности последнего [116]. На эффективность денатурации белков влияют плотности заряда, плотность поверхностного заряда, концентрация полиэлектролита и его конформация, которая, в свою очередь зависит от концентрации и pH раствора. Конформация

полиэлектролита также определяется степенью его взаимодействия с поверхностью микроорганизма; высокая степень взаимодействия приводит к конформации 'цепочек', тогда как низкая степень взаимодействия приводит к образованию полимерных сегментов, которые не только взаимодействуют с поверхностью, но и свисают в раствор в виде "петель и хвостов" [117].

При выборе биоцида следует учитывать, что эти добавки должны удовлетворять следующим требованиям:

- не должны влиять на седиментационную устойчивость дисперсии;
- проявлять высокую активность по отношению к различным микроорганизмам;
- сохранять биоцидную активность в широком диапазоне температур, рН в течение длительного времени;
- быть экологически безопасными, обладать низкой токсичностью в отношении теплокровных;
- иметь низкую летучесть, отсутствие цвета и запаха;
- совместимость с ЛКМ;
- не изменять цвет защищаемого продукта, его физико-химические и технологические свойства, не ухудшать качества покрытия;
- пролонгированное действие при хранении (тарные) и сохранность в покрытии.

Также большую роль играют доступность сырья для организации промышленного производства, технологичность, срок годности, приемлемые физико-химические, гигиенические и потребительские свойства.

При получении биостабильных покрытий разработчики [118, 119, 120, 121, 122, 123, 124] стремятся улучшить их коррозионную атмосферостойкость, создать покрытие с:

- пониженны водопоглощения покрытий;

- повышение плотности покрытий, снижение пористости;
- снижение газопроницаемости;
- снижение уровня pH <4 или повышение pH >10;
- снижение гидрофильности;
- использование биостойких пленкообразователей, как правило смол, на органических растворителях (полиолефины, полифторолефины, виниловые, полиакрилатные, кремнийорганические, феноло- и мочевиноформальдегидные, эпоксидные и др.);
- введение токсичных пигментов и биоцидов (до 10 %).

Эти методы широко используются при разработке лакокрасочных покрытий и лакокрасочных материалов, где биозащита является основной задачей. Вещества, применяемые в качестве биоцидов, могут также играть роль модификаторов покрытий, улучшая их блеск, абразивостойкость, адгезию и коррозионную стойкость. [106, 104, 105, 107, 125].

На сегодняшний день известно большое количество биоцидных соединений различной химической структуры для применения в полимерах и ЛКМ [126, 127, 128, 129]. Среди отечественных и импортных биоцидных добавок следует отметить относительно малотоксичные для теплокровных продукты на основе имидазола, изотиазолина, тиазола и триазинов, метилхлорацетамида, гетероциклических соединений, амидов галогенсодержащих кислот, нистатин и множество других (таблица 2).

Таблица 2 – Биоциды для лакокрасочных материалов [130]

Продукт	Активное вещество	Массовое содержание, %	Преимущество	Область применения
	ТАРНЫЕ КОНСЕРВАНТЫ ДЛЯ ВОДНО-ДИСПЕРСИОННЫХ ЛКМ			
BIOCIDEK10SG	Водный раствор СМІТ/МІТ	0,10-0,20	Не содержит формальдегида, без запаха	При pH = 0
BIOCIDEK10ME	Водный раствор СМІТ/МІТ, не содержит металлов-стабилизаторов	0,10-0,20	Не содержит формальдегида, летучих органических соединений, без запаха	При pH <9
BIOCIDEK 16	СМІТ/МІТ, гидроксиметил-хлорацетамид	0,10-0,20	Широкий спектр активности, защищает свободное пространство над продуктом	При pH <9
BIOCIDEPR8	Водный раствор СМІТ/МІТ и BRONOPOL	0,10-0,20	Не содержит формальдегида, без запаха; широкий спектр активности	При pH=0
ECOCIDE ITH	Водный раствор СМІТ/МІТ и диметиллолдиметилгидант оина	0,10-0,20	Не содержит тяжелых металлов; без запаха; защищает свободное	При pH<9,5

			пространство над продуктом	
ECOCIDE B 50 SM	СМІТ/МІТ; ди(гидроксиметил-мочевина; 1,6-дигидрокси-2,5-диоксигексан	0,10-0,20	Широкий спектр активности, защищает свободное пространство над продуктом	При любом значении рН
BIOCIDE BIG-A BIOCIDE BT20	20%-ный раствор В.І.Т. в гликоле 20%-ный водный раствор В.ІТ.	0,05-0,15	Не содержит формальдегида, без запаха	При высоком рН и высокой температуре
ФУНГИЦИДЫ И ИНСЕКТИЦИДЫ ДЛЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ				
POLYDREX LPS	Синергетическая смесь инсектицидов	2-3	Сильный инсектицид для красок; низкая стоимость - Водно-дисперсионные и органорастворимые ЛКМ	
CIPEX CPL 2	Синергетическая смесь пиретриноидов	2-4	Инсектицид для красок; низкая токсичность	Тоже
WOODOL100ES	3-йодо-2-пропил-бутилкарбамат	1 -4	Активен против синевы; Водно-дисперсионные для покрытия по древесине; низкая стоимость ЛКМ для древесины	
PIREX160 PIREX160E	Синергетическая смесь пиретриноидов	0,80	Органорастворимые пропитки или другие продукты для обработки древесины Инсектициды для покрытий по древесине; низкая токсичность	

МОЮЩИЕ РАСТВОРЫ ФУНГИЦИДНОГО И АЛГИЦИДНОГО ДЕЙСТВИЯ				
DETERCIDETL2	Синергетическая смесь четвертичных аммониевых солей и производных изотиазолона	10	Водоразбавляемый концентрат; широкий спектр активности, длительное действие, совмещается с любыми покрытиями. Для удаления всех видов микроорганизмов; низкая стоимость; бесцветен	
FONGIMUR M 1	Синергетическая смесь четвертичных аммониевых солей и бигуанидина	5	Водоразбавляемый концентрат; широкий спектр активности; длительное действие; низкая стоимость; зеленый цвет	Тоже
SEPTICIL K	Синергетическая смесь активных компонентов	Готов к применению	Применяется в качестве дезинфицирующей добавки к жидкостям для промывки оборудования перед окраской. Быстрое и сильное отбеливающее действие; широкий спектр активности	

Примечания:

*-СМІТ / МІТ - 5-хлор-2-метил-4-изотиазолин-3-он/2-метил-4-изотиазолин-3-он обладает широким спектром действия против микробов, водорослей и грибов.

** - 2-бром-2-нитропропан-1,3-диол)

- Также присутствуют остаточные акриловые мономеры в результате неполного протекания полимеризации, обычно в количестве от 50 до 1000 частей на миллион.

Многие современные биоцидные препараты, применяемые для защиты от биообрастания и биокоррозии, хотя и достаточно эффективны, но опасны для растений, животных и человека, имеют те или иные недостатки, ограничивающие их применение: небезопасны для окружающей среды (в том числе таких востребованных биоцидов, как серебро и соединения металлов переменной валентности являются достаточно высоко токсичными) [131]. Почти все тяжелые металлы обладают высокотоксичным действием. К наиболее известным относят металлы и соединения серебра, ртути, цезия, железа и других в связи с их высокими бактерицидными, фунгицидными и вирулицидными свойствами [132, 133, 134].

Для применения их в качестве биоцидов и придания биостойкости различным материалам также исследуют наноразмерные частицы этих металлов [135]. Однако достоверно установлено, что цитотоксичность наночастиц серебра также значительно выше [136, 137]. Данные о токсичности наночастиц серебра для млекопитающих очень разнятся; так, ЛД₅₀ варьируется в диапазоне от 300 мг/кг массы тела [138] до 4312 мг/кг массы тела [139] при пероральном введении (мыши) и от 825 мг/кг массы тела до 200 мг/кг массы тела при внутрибрюшинном введении. Установлено, что наноразмерные препараты серебра влияют на энергетический баланс в организме теплокровных, что указывает на наличие специфической токсичности наночастиц серебра [140, 136]. В работе [140] авторы указывают на возможность биогенного окисления наночастиц серебра до значительно более токсичных катионов серебра, а органами-мишенями токсического действия серебра оказываются в первую очередь печень и селезенка. Минимальная доза, вызывающая заметные изменения морфологии внутренних органов лабораторных животных — 0,1 мг/кг массы тела. Поглощение наночастиц металлов почвой может неблагоприятно сказываться на состоянии почвенной биоты и растений, представляя серьёзный риск для здоровья человека. Показано, что загрязнение почвы металлами в наноформе носит выраженный негативный характер, заключающийся в нарушении биоценоза, гибели её обитателей и снижении их

воспроизводства. При этом степень негативного воздействия определяется видом нанометалла и составом почвенной фауны [141].

Кроме того, отмечено, что микроорганизмы способны эффективно вырабатывать устойчивость даже к высоким дозам наносеребра [142, 143].

Только концентрации выше 1 мг/л обеспечивают продолжительное действие препарата, в то время как более низкие концентрации провоцируют появление резистентных форм микроорганизмов, устойчивых даже к высоким (1 мг/л и более) концентрациям коллоидного серебра. Кроме того, микроорганизмы могут адаптироваться к биоцидам, что снижает их эффективность.

Анализ рынка биоцидов для водоразбавляемых ЛКМ показывает практически полное отсутствие отечественных препаратов, конкурентоспособных как по экологической безопасности, так и по стоимости. Немногочисленные российские биоциды изготавливаются либо на основе запрещенных в последние годы производных фенола более активных в отношении бактерий и грибов, но их эффективность в отношении вирусов и спор не особенно высока, либо на основе оловосодержащих полимеров, загрязненность которых низкомолекулярными оловоорганическими соединениями делает их экологически неблагоприятными. Ужесточающиеся с каждым годом экологические законодательства в отношении биоцидов будут снижать их количество на рынке. Именно поэтому, появляется необходимость в усовершенствованных антисептиках. При создании покрытий большое внимание уделяется разработке, совершенствованию и внедрению новых функциональных добавок – в том числе биоцидов. Прежде всего, объектами поиска являются композиции с хорошей растворимостью в вододисперсионных красках и активностью к резистентным штаммам [144, 145, 146].

Также при разработке новых биоцидных средств наибольшее значение помимо повышения антимикробной активности имеет длительность их антимикробного действия, снижение токсичности, аллергенности и экологическая безопасность.

Многие антисептики, под воздействием температуры не только не способны обеспечить биоцидность поверхности, но и даже снижают ее при деструкции. При разрушении образуются соединения, которые вполне пригодны для использования в качестве источника энергии для микроорганизмов. Другие, при повышении температуры, утрачивают свои биоцидные свойства вследствие изменения структуры функциональных групп, определяющих антимикробные свойства (оловоорганические соединения).

Антимикробные полимеры - это перспективный новый класс дезинфицирующих средств, которые в некоторых случаях могут использоваться даже в качестве альтернативы антибиотикам [147, 148].

Представляет интерес применение в качестве биоцидных нецитотоксичных добавок пролонгированного действия высокомолекулярных полиэлектролитов.

Основным барьером, защищающим клетку, является цитоплазматическая мембрана, ее сохранность является гарантом нормальной жизнедеятельности клетки микроорганизма. Она имеет сложное строение, состоит в основном из белков и фосфолипидов. Ключевым моментов действия катионных полиэлектролитов на клетку является электростатическое взаимодействие с отрицательно заряженными фосфолипидами и белками, заключенными в ней. Следствием этого является нейтрализация заряда мембраны и клетки в целом, а также изменение соотношения гидрофобных и электростатических взаимодействий, стабилизирующих мембрану [149]. Структурная мозаичность оболочки бактерий, обеспечивающая интегральные функции клеток по селективному отбору питательных веществ, является также и первым звеном, влияющим на избирательность взаимодействия с антимикробными веществами. Считается, что для катионных ПАВ мишенями взаимодействия являются карбоксильные группы аминокислот и кислых полисахаридов бактерий, а для анионных – кетонные группы белков, аминогруппы соответствующих углеводов и липидов, а также фосфатные группы тейхоевых кислот [150]. В результате

происходит нарушение целостности мембраны и гибель микроорганизма, что позволяет рассматривать полиэлектролиты в качестве водорастворимых биоцидных добавок к вододисперсионным краскам.

Наиболее часто используемые полиэлектролиты для предотвращения биообрастания высокомолекулярные соединения обладающих биоцидной активностью по отношению к широкому спектру микроорганизмов полигуанидины [151, 152, 153] оказывающих комбинированное воздействие на бактериальную клетку в широком диапазоне pH, и при этом выгодно отличающихся от большинства используемых биоцидов экологической безопасностью и нетоксичностью для человека в отличие от низкомолекулярных гуанидинов и олигомеров [5, 154, 155, 156]. ПГМГ эффективен в отношении бактерий, грибов, вирусов, ограниченно эффективен в отношении плесени, неэффективен в отношении микобактерий, спор [157]. Соли ПГ эффективны против большинства патогенных микроорганизмов, вызывающих гнойные, респираторные, кишечные и др. заболевания, включая туберкулез [158]. Они относятся к ограниченному кругу биоцидных препаратов, способных одновременно воздействовать на аэробную и анаэробную микрофлору [159]. Растворы гуанидиновых соединений используются в качестве антисептиков.

Препараты на основе ПГМГ-ГХ не представляют какой-либо угрозы макроорганизмам, поскольку безопасны для него, но губительны для микроорганизмов дозы препаратов находятся значительно ниже уровня, на котором можно выделить признаки развития анемии [160].

По результатам приведенных исследований в соответствии с ГОСТ 12.1.007-76 соли полигексаметиленгуанидина при нанесении на кожу отнесены к IV классу малоопасных веществ, при внутрижелудочном поступлении в организм – к III классу умеренно опасных веществ. Были обоснованы следующие санитарно-гигиенические нормативы ПГМГ-ГХ в объектах окружающей среды

- ПДК в воздухе рабочей зоны – 2 мг/м³, аэрозоль, III класс опасности; «требуется защита кожи и глаз» (ГН 2.2.5.1314-03);
- ОБУВ в атмосферном воздухе населенных мест – 0,03 мг/м³ (ГН 2.1.6.1339-03);
- ПДК в водных объектах хозяйственно-питьевого использования и культурно-бытового водопользования – 0,1 мг/л по общесанитарному признаку вредности (ГН 2.1.5.585-96 - ГН 2.1.5.1315-03);
- ПДУ на кожных покровах человека – 0,01 мг/см², IV класс опасности (ГОСТ 12.1.007-76).

Мутагенная активность и эмбриотоксические свойства у препаратов ПГМГ-ряда не обнаружены.

Типичный представитель этой группы соединений – промышленно выпускаемый во многих странах полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГ-ГХ). Растворы гуанидиновых соединений используются в качестве антисептиков, в том числе при санитарной обработке помещений для профилактики распространения резистентных форм патогенов [5].

В литературе достаточно распространены данные исследований, положенных в основу гигиенического нормирования производных полигексаметиленгуанидина при поступлении в желудок, попадании на кожу, а также нахождении в воде водоемов и воздухе рабочей зоны [161, 162, 163].

При аппликациях ПГМГ-ГХ в дозе 500 мг/кг кожа макроскопически выглядит гиперемированной, отечной, отмечаются язвы, струпы. Патологический процесс сочетает свойства острого и подострого дерматита, наблюдается утолщение эпидермиса. Результаты подострого эксперимента показали, что по характеру воздействия ПГМГ-ГХ относится к гемолитическим и гепатотропным веществам. ПГМГ-ГХ обладает выраженной кумуляцией, слабым аллергеном, избирательно токсичен для новорожденных и геронтов (пожилых). Этот факт свидетельствует о том, что применение ПГМГ ГХ в качестве антисептика

нежелательно, однако не исключает его применения как дезинфицирующего средства при ограничении или исключении контакта с кожными покровами.

Хронические эксперименты [164] показали, что ПГМГ-ГХ обладает нейротоксическим действием (вызывает торможение центральной нервной системы), не обладает мутагенным действием; обнаружены слабые сенсibiliзирующие свойства как в чистом виде, так и в виде 20-25 %-ных растворов в воде. Максимальная недеиствующая концентрация ПГМГ-ГХ – 2 мг/л.

Следует отметить, что возможно регулировать токсическое действие ПГМГ и его солей в процессе синтеза. В работе [165] показано, что наиболее токсичным является низкомолекулярный ПГМГ-ГХ ($M_w = 1000$). С увеличением молекулярной массы до $M_w = 10000$ его токсичность резко снижается. Авторами было сделано предположение, что токсичность такого полимера во многом зависит от концентрации в нем примесей низкомолекулярных соединений, величина летальной дозы может быть понижена за счет дополнительной очистки от примесей низкомолекулярных веществ и олигомеров.

С учетом сочетания эффективности и безопасности для человека препараты на основе полигуанидинов перспективны для использования в различных полимерных материалах [166, 167].

Известны работы, направленные на применение полигуанидинов в лакокрасочных покрытиях. Так, в патенте [168] представлена антимикробная краска «БИОКРАПАГ», содержащая соли или основания полигексаметиленгуанидина в количестве 3...7 % мас. В патенте [169] описана лакокрасочная композиция для превентивной пролонгированной дезинфекции помещений с большим скоплением и длительным пребыванием людей, для улучшения совместимости биоцида и пленкообразователя полигуанидины предлагается использовать в виде гидрофобных солей жирных кислот.

Однако непосредственное введение добавок полиэлектролитов в состав водно-дисперсионных полимерных материалов затруднительно в связи с

возможностью нарушения стабильности дисперсии и водостойкости высушенной пленки [170] не получили широкого распространения на практике в качестве средств защиты водно-дисперсионных красок, в том числе вследствие их возможного влияния на стабильность дисперсий.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Объекты исследования

В работе использовали дисперсии:

Акриловая дисперсия Acronal TS790 BASF – стирол-акриловая дисперсия (водная дисперсия сополимера эфира акриловой кислоты и стирола) для изготовления строительных красок (как фасадных, так и для внутренних работ), штукатурок и шпатлевок, клеевых составов, используется в производстве нетканых материалов и текстильных покрытий. [171]

Область применения: Особенностью данного продукта являются его уникальные свойства, благодаря которым Акронал TS 790 служит для изготовления строительных красок от высокоглянцевых до матовых, которые могут наноситься на штукатурку, кирпичную кладку, асбоцемент, бетон, древесину и прочие основы как внутри, так и снаружи здания. Кроме того, обладая крайне высокой пигментоемкостью на этом материале можно получать высоконаполненные системы (краски, штукатурки, шпатлевки и пр.), не теряющие своих высоких потребительских свойств, при этом с точки зрения себестоимости материала, оказывающиеся дешевле.

«Акрилан 101» (производства ООО «АКРИЛАН», г. Владимир) – водная анионная дисперсия сополимера бутилового эфира акриловой кислоты и стирола, не содержащая пластификаторов. Материал предназначен для изготовления водно-дисперсионных красок для наружного и внутреннего применения, эмалей, грунтовок, шпатлевок, пропиток, волокнисто-цементных покрытий. Паспортные характеристики дисперсии приведены в таблице 3. Покрытия на основе акриловых дисперсий обладают высокой атмосферо- и водостойкостью, устойчивостью к действию УФ-излучения и пожелтению, высоким блеском и поэтому востребованы в рецептурах лакокрасочных материалов для наружного применения.

Таблица 3 – Паспортные характеристики дисперсии «Акрилан 101» (производства ООО «АКРИЛАН», г. Владимир) [172]

Наименование параметра	Показатель параметра	Метод определения параметра
Содержание твердого вещества, %	50 ±1	ISO 1625, DIN 53189
Вязкость при 23°C, мПа*с	200 – 1000	ISO 3219, DIN 53019, шп. №63, скор-ть сдвига 60 об/мин
рН	7,5 - 9,0	ISO 1148, DIN 53785
Плотность, г/см ³	1,04	ISO 8962, DIN 53217
Минимальная температура пленкообразования, °C	13-19	ISO 2115, DIN 53787
Температура стеклования °C.	20	
Размер частиц, мкм	0,09	

Сополимеризация акриловой кислоты и ее производных со стиролом позволяет снизить стоимость дисперсии, регулировать жесткость и твердость материала [173]. Состав и структура сополимера влияют на термодинамическое сродство макромолекул к воде [174], например, амфифильные блоксополимеры образуют полимерные мицеллы, состоящие из «нерастворимого» ядра и лиофилизирющей короны [175]. Дисперсия поливинилацетатная гомополимерная грубодисперсная ДФ 51/10С.

Водная дисперсия ПВА (марки ДФ 51/10С) по ГОСТ 18992–80 производства компании ООО «АРИОН ГРУПП». Дисперсия пластифицирована дибутилфталатом, стабилизирована поливиниловым спиртом. Ранее была подтверждена хорошая совместимость природного натриевого ММТ с ПВА [182] и установлены высокие эксплуатационные характеристики покрытий на основе

данной дисперсии ПВА с добавками ММТ [183]. Характеристики дисперсии, согласно паспорту, представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Паспортные характеристики дисперсии ПВА (ДФ 51/10С) производства ООО «АРИОН ГРУПП» [176]

Наименование параметра	Показатель параметра	Паспортные данные
Внешний вид дисперсии	Вязкая жидкость белого или слегка желтоватого цвета с размером частиц 1-3 мкм, без комков и посторонних механических включений. Допускается поверхностная плёнка	Соответствует
Внешний вид пленки	Гладкая прозрачная	Соответствует
Массовая доля сухого остатка, % не более	52	52,11
Массовая доля мономера, % не более	0,5	0,31
Показатель концентрации ионов водорода (pH)	4,5–6,0	5,7
Условная вязкость по стандартной кружке ВМС, с	11–40	40
Морозостойкость в циклах замораживания-оттаивания	—	—
Клеящая способность, Н/м, (кгс/см), не менее	400 (0,4)	680 (0,68)

Поливинилацетат – аморфный прозрачный полимер без вкуса и запаха; нетоксичен. Обычный поливинилацетат содержит 1–2 % структуры типа «голова к голове» (в случае снижения температуры полимеризации данное количество несколько уменьшается). Свойства: плотность $\rho=1,19$ г/см³; показатель преломления $n_D^{20} = 1,4665$; температура стеклования $T_c=28$ °С; температура текучести (мол. масса до ~25000) $T_f=120$ °С; температура деструкции – 170 °С; удельная теплоёмкость – 1,63 кДж/(кг·К); влагопроницаемость – $(2,5–5,8) \cdot 10^{-14}$ кг/(м·с·Па); газопроницаемость по водороду – $56 \cdot 10^{-15}$ м³/(м·с·Па); относительное удлинение ~100 %.

Поливинилацетат обладает хладотекучестью и является сравнительно устойчивым к старению в атмосферных условиях. Поливинилацетат – полярный полимер; хорошо растворяется в кетонах, сложных эфирах, хлорированных и ароматических углеводородах, метиловом спирте, не растворим в алифатических углеводородах, бензине, минеральных маслах, керосине, глицерине, гликоле, циклогексаноле. Растворимость уменьшается в следующем ряду: хлороформ, дихлорэтан, ацетон, метиловый спирт.

Химические свойства обусловлены наличием эфирных групп. Поливинилацетат легко омыляется растворами щелочей или кислот; подвергается алкоголизу под действием каталитических количеств алкоголятов, при этом образуется поливиниловый спирт. Окисляется концентрированной азотной кислотой до щавелевой кислоты. В случае нагревания до температуры, большей 180–190 °С, незначительно деполимеризуется с выделением уксусной кислоты и образованием нелетучего углеводородного остатка.

В качестве базовой рецептуры для приготовления водно-дисперсионной краски использовалась стандартная рецептура краски ВД-ВА-251 (ТУ 2316-020-05015319–98), предназначенной для внутренних работ. При получении водно-дисперсионной краски использовались полифосфат натрия технический (ГОСТ 13493–89), загуститель Natrosol 250 LR – низковязкая марка

гидроксиэтилцеллюлозы (Ashland, Нидерланды), аммиак водный (ГОСТ 9–92), смачивающая добавка ОП–10 (ГОСТ 8433–81), микрокальцит марки Omyacarb 5 KV, тальк марки Finntalc M–05, диоксид титана рутильной формы P-02 (ГОСТ 9808–84), тальк M–05 (Finntalc), двуокись титана P-02 (рутил) [5].

Исследуемые в качестве биоцидов поликатионы (таблица 5):

- полидиметилдиаллиламмоний хлорид (ПДАДМАХ);
- полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГ-ГХ);
- сополимер метакрилоилгуанидина и полидиметилдиаллиламмоний хлорида (МГГХ/ДАДМАХ).

Таблица 5 – Структурные формулы полиэлектролитов

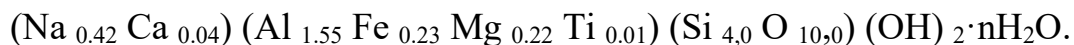
ПДАДМАХ	ПГМГ-ГХ	МГГХ/ДАДМАХ, $m/n = 53/43$

Полимер ПДАДМАХ и сополимер МГГХ/ДАДМАХ синтезированы в ИНХС РАН по методикам работы [177]. Свойства раствора ПДАДМАХ соответствуют свойствам сильных полиэлектролитов, у сополимеров ДАДМАХ (например МГГХ/ДАДМАХ) растворимость и другие свойства зависят от соотношения сомономерных звеньев в полимерной цепи [178].

Полимер ПГМГ-ГХ, произведенный по ТУ 0.20.14–001–24851300–2018, приобретен в компании ООО «Альтерхим–ПРО» (Россия). Данное соединение промышленно применяется в качестве компонента дезинфицирующих растворов [179], так как полигуанидины при высокой биоцидной активности малотоксичны для теплокровных [5].

Натриевый монтмориллонит - Для экспериментов был взят натриевый монтмориллонит (Na^+ -ММТ) Вайомингского месторождения (США) марки Cloisite

Na⁺ производства компании Southern Clay Products, Inc. (США), емкость катионного обмена (ЕКО) – 95 мэкв/100 г глины, средний диаметр частиц сухого порошка ММТ – 10 мкм. Состав ММТ характеризуется формулой [5]



Дистиллированная вода, взятая для приготовления красок, соответствует ГОСТ 6709-72.

Диспергатор полифосфат натрия соответствует требованиям ГОСТ 13493-86.

Загуститель Natrosol 250 LR – низковязкая марка гидроксиэтилцеллюлозы. Представляет собой неионогенный низкомолекулярный полимер. Добавка Natrosol 250 LR представляет собой сыпучий порошок, который быстро растворяется в воде и образует однородные растворы без комков. Тем не менее, растворимость ограничена концентрацией полимера и вязкостью полученного раствора.

Регулятор pH водный аммиак (ГОСТ 9-92).

Смачивающая добавка поверхностно активное вещество ОП-10 (ГОСТ 8433-81) продукт взаимодействия смеси моно- и диалкилфенолов с окисью этилена. Обладает слабощелочной или слабокислой реакцией, хорошо растворяется в воде.

Для составления краски использовали микроальцит Omyacarb 5 KV, тальк М-05 (Finntalc), двуокись титана Р-02 (рутил).

2.2. Подготовка образцов и методы исследования

2.2.1. Методика получения комплексных биоцидных добавок

Предварительно была приготовлена суспензия ММТ в дистиллированной воде (6 % мас.). Суспензию перемешивали в течение 2 ч для обеспечения набухания ММТ в воде и его равномерного диспергирования. Далее к суспензии добавляли рассчитанное количество предварительно приготовленного раствора ПГМГ-ГХ в дистиллированной воде (6 % мас.), полученную смесь перемешивали лопастной

мешалкой не менее 12 ч для проведения органомодификации (адсорбции ПГМГ-ГХ на ММТ). Полученную суспензию ММТ с адсорбированным ПГМГ-ГХ центрифугировали на центрифуге Janetzki T24 в течение 4 ч при частоте вращения ротора 4000 мин^{-1} для отделения КБД от раствора. Осадок после центрифугирования сушили на лиофильной сушилке в течение суток до получения белого пушистого порошка [5] сравнительная.

Были получены две комплексные биоцидные добавки, различающиеся соотношением минеральной основы и гуанидинового полимера (30 % мас. и 20 % мас.), обозначенные соответственно КБД 70/30 и КБД 80/20 [5].

Методики совмещения КБД и водной дисперсии. Для проведения экспериментов были получены образцы двух типов: дисперсии без пигментов (вода + дисперсия + КБД) и водно-дисперсионные краски на основе модифицированной стандартной рецептуры (вода + дисперсия + КБД + пигменты, наполнители, функциональные добавки. Для получения непигментированных образцов дисперсию и КБД совмещали в водной среде. В колбу вносили рассчитанное количество дисперсии, добавляли определённое количество дистиллированной воды и заранее приготовленной водной дисперсии ММТ или КБД, перемешивали лопастной мешалкой при 400 об/мин в течение 20 мин при комнатной температуре. В результате были получены образцы с содержанием дисперсии 20 % и варьируемым содержанием добавок: ПГМГ-ГХ – 0.2; 0.4; 0.8 %; Na-ММТ – 0.5; 1.0; 2.0 %; КБД – 0.7; 1.4; 2.8 % мас.

Получение водно-дисперсионных красок проводилось с применением лабораторного диссольвера и бисерного диспергатора марки ЛДУ-3 МПР. На диссольвере при частоте вращения фрезы 1500 мин^{-1} в течение 15 мин готовили водный полуфабрикат (вода + растворимые функциональные добавки + КБД), на основе которого в бисерном диспергаторе при частоте вращения $500...2000 \text{ мин}^{-1}$ готовилась пигментная паста (контроль степени перетира – «по клину» согласно ГОСТ 6589–74). Совмещение пигментной пасты и дисперсии ПВА производилось на диссольвере при частоте вращения фрезы 500 мин^{-1} .

В рецептуру водно-дисперсионной краски были введены разработанные комплексные биоцидные добавки в количестве 1.4 %, для сравнения были получены краска без биоцидных добавок и краска с добавлением 1.0 % ММТ. Введение в дисперсию свободного ПГМГ-ГХ (без ММТ) по результатам проведенных испытаний было признано нерациональным [5].

2.2.2. Методы определения свойств водно-дисперсионных материалов и покрытий

Определение паропроницаемости покрытий проводили по ГОСТ 25898-2012 МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ СТРОИТЕЛЬНЫЕ. Методы определения паропроницаемости и сопротивления паропроницанию (ISO 12572:2001, NEQ).

Получение образцов покрытий с заданной толщиной на кальке. Листы кальки, расположенные на плоской поверхности, предварительно смачивали водой, после чего на них наносили ЛКМ и аппликатором выравнивали покрытие. Для предотвращения коробления при сушке на бумагу с нанесённым покрытием накладывали круглые рамки, которые фиксировали бумагу. Силикагель прокаливали в муфельной печи при температуре 200 °С в течение 2 часов. Около 5 граммов прокалённого силикагеля помещали в испытательный стеклянный прибор. Вырезали кружок бумаги с нанесённым покрытием диаметром примерно на сантиметр больше, чем диаметр испытательного прибора. Определяли с помощью микрометра в нескольких местах толщину бумаги с покрытием и вычитали толщину бумаги для определения толщины плёнки покрытия. Потом взвешивали прибор для определения паропроницаемости, Бумагу с покрытием с помощью пластилина приклеивали к прибору. Сборку взвешивали и помещали в эксикатор с водой, закрывали крышкой. Через заданные промежутки времени проводили взвешивание прибора.

Свободные плёнки, полученные при удалении из материалов дисперсионной среды (воды) при комнатной температуре, получали в термопрессе. Толщину

образцов задавали, используя ограничительные кольца. Температура прессования составляет 50-80°C, время – 5 минут. Прессование при нагрузке 55 кг/см². Толщина полученных плёнок составляет 150 мкм. Образцы краски на стеклянные пластины были нанесены аппликатором (60мкм). Образцы дисперсии ПВА с КБД и ММТ были нанесены кистью ввиду своей малой вязкости.

Для исследования реологических свойств красок использовали реометр RM200 Touch (LAMY Rheology, Франция) с измерительной системой «коаксиальные цилиндры» в режиме контролируемой скорости сдвига (конструкция ротора и стакана согласно ISO 3219 и DIN 53019) и на приборе Брукфельд [190].

Для кондиционирования образцов при заданных температуре и влажности применена климатическая камера КХТВ-МО «Патриот» (Россия). Измерения водородного показателя образцов красок (до и после контаминации плесневыми грибами) проведены с использованием рН-метра «Эксперт-рН» (Россия) [190].

Лакокрасочные покрытия для испытаний наносили на подложки аппликатором КА1 в соответствии с ISO 16862. Для измерений блеска покрытий применен блескомер REFO 3 (Германия), ISO 2813-78.

Эксплуатационные характеристики водно-дисперсионных материалов и лакокрасочных покрытий определены по стандартным методикам [5]: седиментационная устойчивость дисперсии (осаждение при разбавлении) – по ГОСТ 18992–80, твердость по маятниковому прибору на маятнике Кенига – по ГОСТ 5233–89 (ИСО 1522–73), укрывистость – по ГОСТ 8784–75, паропроницаемость – по ИСО 7783–1, степень перетира – по ГОСТ 31973-2013 ISO 1524:2000, измерения влагопоглощения пленок – в соответствии с ГОСТ 21513–76, измерения адгезии покрытий – в соответствии с ГОСТ 15140–78. Определение блеска покрытия проводили по ГОСТ 31975-2017 Материалы лакокрасочные. Метод определения блеска лакокрасочных покрытий под углом 20°, 60° и 85°.

2.2.3. Методы исследования структуры и свойств КБД

Рентгеноструктурный анализ неориентированных препаратов КБД выполнен с применением дифрактометра Rigaku RU-200 Rotaflex (генератор мощностью 12 кВт с вращающимся медным анодом (напряжение 40 кВ, сила тока 140 мА, температура 20–25 °С, гониометр Rigaku D/Max-RC).

Термогравиметрический анализ образцов КБД проведен с применением прибора синхронного термического анализа Netzsch STA 2500 Regulus, условия анализа: продувка азотом, скорость сканирования 10 °С/мин, температурный диапазон 45–980 °С, открытые корундовые тигли. Предварительно установку продували чистым азотом при 45 °С в течение 30 минут, чтобы удалить следы веществ от предыдущих опытов. Образцы кондиционировали при 105 °С в приборе в течение 1 ч для удаления адсорбированной влаги [5].

2.2.4. Методика определения биообрастания покрытия

Для оценки эффективности биоцидных добавок при хранении жидких водно-дисперсионных красок делали посев культуры в условиях стерильности в соотношении: навеска краски – 94 % мас., питательная среда (40 %-ный раствор сахара) – 5% мас., культура микроорганизмов – 1 % мас. Посуду предварительно стерилизовали при 110 °С. Для всех образцов были созданы анаэробные условия и оптимальные условия для развития колоний микроорганизмов (емкости с образцами, закрытые крышкой, помещены в климатическую камеру при температуре 30...33 °С). Через 7 и 14 суток хранения в указанных условиях определяли pH образцов [190].

В опытах были использованы культуры грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus* 209 P, грамположительных бактерий *Rhodococcus erythropolis* 367-6, грамотрицательных бактерий *Pseudomonas aeruginosa* PAO1.

Исследования на биоцидную активность покрытий с КБД проводились в институте микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН ФИЦ Биотехнологии РАН [180]. В основе методики лежит определение количества метаболически активных

микробных клеток путем их окрашивания МТТ и измерения оптической плотности димексидного экстрактов растворов окрашенных продуктов МТТ.

В качестве подложки были использованы одинаковые стеклянные пластины, нарезанные таким образом, чтобы помещались в пробирки с питательной средой. Пластины полностью и равномерно покрывали образцами красок. В противном случае обрастание образцов биопленкой будет неравномерным и эксперимент будет недействителен. Ввиду малого размера пластин и необходимости контролировать толщину покрытия краски наносили с помощью аппликатора с двух сторон. После высыхания торцы пластин закрашивали с помощью пипетки или шприца с последующей сушкой на воздухе 7 сут.

Также толщина покрытия должна быть такой, чтобы поверхность покрытия была максимально гладкой (щель аппликатора больше, чем степень перетира). Это требование так же обусловлено неравномерным обрастанием неровной поверхности образца биоплёнкой.

Каждым составом было окрашено по две пластинки. Окрашенные пластинки были простерилизованы облучением УФ (по 20 минут с каждой стороны), и разделены на две группы: пластинки, помещенные в пробирки с питательной средой без культуры (холостой контроль) и пластинки, помещенные в пробирки с питательной средой LB и микроорганизмами (50 мкл суточной культуры, $OD_{540}=0,5$).

Пробирки с пластинами были загружены в шейкер и термостатированы (30°C) с целью создания оптимальных условий для развития микроорганизмов.

Спустя два дня пробирки с образцами были извлечены из шейкера. Далее был произведен визуальный контроль развития планктонных культур: сравнение помутнения питательной среды в пробирках «холостого контроля» и в пробирках с культурой.

Далее проводили подготовку образцов к МТТ – тесту. Пробирки с образцами были многократно промыты водой, пластинки из пробирок с культурой были помещены в новые чистые пробирки, чтобы исключить анализ развития биопленок на стенках пробирок, в которых они были до этого.

Для анализа биообрастания образцов был взят метаболизируемый красителем, 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенилтетразолий бромидом (МТТ). Данный краситель широко применяется для окраски жизнеспособных эукариотических клеток, которые способны его метаболить: происходит реакция восстановления МТТ до синего/пурпурного нерастворимого в воде вещества (формазан). Реакция восстановления представлена на рисунке 8.

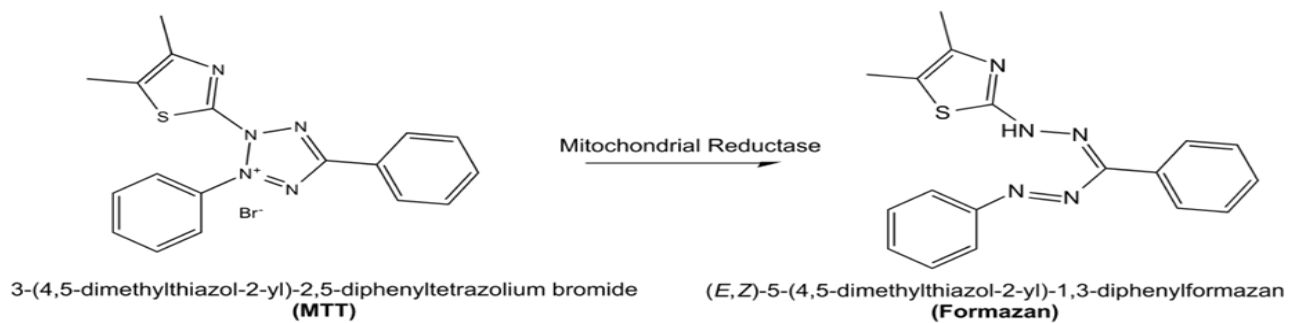


Рисунок 8 – Реакция восстановления МТТ

Приготовление рабочего раствора МТТ: МТТ был добавлен в колбу с раствором питательной среды (0,1%). Колбу поместили на шейкер на 30 минут и термостатировали (30°C). После полного растворения МТТ эту смесь разлили по 5 мл пробиркам с образцами (образцы были целиком покрыты раствором) и инкубировали пробирки 2 часа при 30°C. Спустя 2 часа МТТ полностью окрасил се жизнеспособные клетки на поверхности образцов.

Следующей стадией анализа биообрастания является экстрагирование красителя с поверхности испытуемых образцов. Для этого пробирки с образцами промыли пятикратно водой и залили растворителем диметилсульфоксидом (ДМСО) и оставили на 40 минут при температуре 30°C.

Растворяющий компонент (диметилсульфоксид) добавляется, чтобы перевести нерастворимый пурпурный формазан в цветной раствор. Для ускорения процесса экстрагирования МТТ был применен шейкер для пробирок 2 раза по 10 секунд в начале и в середине процесса.

Далее производили замеры оптической плотности ДМСО с растворенным в нем формазаном на сектрофотометре ПЭ-5400ВИ производства ООО «ЭКОРОСХИМ» при 590 нм.

Результаты измерений позволяют определять на каких образцах образование биопленок и развитие микроорганизмов протекает хорошо, а на каких – плохо, что характеризует биоцидные и противообрастающие свойства образцов.

Влияние комплексной добавки в составе покрытия на планктонные культуры микроорганизмов (предположительно обусловленное частичным высвобождением биоцидного полимера из КБД в водной среде) определяли по снижению роста планктонных (суспензионных) культур, измеряемому по величине оптической плотности культуры. После двух суток культивирования образцы стекол с покрытиями извлекали из жидкой среды, пробы среды по 150 мкл переносили в 96-ячеечные планшеты и измеряли оптическую плотность культуры OD₅₄₀ при длине волны 540 нм с применением спектрофотометра Azure AC3000. Значения оптической плотности питательной среды без микроорганизмов вычитались из измеренной оптической плотности образцов культур [5].

Дополнительно к количественному определению микроорганизмов в суспензионных культурах была произведена качественная оценка роста биопленок на поверхности покрытий окрашиванием биопленок метаболизируемым красителем МТТ. Для этого после культивирования извлеченные пластины с покрытиями промывали дистиллированной водой (для удаления остатков планктонной культуры), помещали в сосуды с 5 мл 0.1%-го раствора МТТ в питательной среде LB и инкубировали в течение 2 ч при 30 °С до максимального окрашивания образцов. При этом на части образцов окрашивания практически не

наблюдалось (т.е. на поверхности не было биопленки), а на другой части образцов наблюдалось выраженное окрашивание 20...30 % поверхности образца в средней части пластины (т.е. в области границы раздела фаз на стадии культивирования). Далее раствор красителя сливали, образцы промывали водой и экстрагировали диметилсульфоксидом (х.ч., производитель ЭКОС-1, Россия) [20]. При измерениях оптической плотности полученных экстрактов (пробы по 150 мкл, длина волны 590 нм, спектрофотометр Azure AC3000) образцы также разделились на две группы: образцам без биопленки соответствовали значения $OD_{590} < 0,15$, образцам с биопленкой соответствовали значения $OD_{590} > 0,50$. Количественное сравнение образования биопленок на разных покрытиях методом [184] было затруднительно в связи с низкой стойкостью ПВА в диметилсульфоксиде и, как следствие, ограничением максимальной продолжительности экстрагирования красителя из биопленки, эти факторы приводили к большой погрешности измерений; тем не менее, в результате окрашивания образцов МТТ была получена качественная оценка образования биопленок на поверхности покрытий [5].

2.2.5. Оценка грибостойкости лакокрасочных покрытий

В экспериментах по оценке грибостойкости материалов и покрытий на основе ПВА дисперсии использовали культуру микроорганизма *Aspergillus niger* («черная плесень») [181], предоставленную ФГБУН «Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН».

Для оценки грибостойкости лакокрасочных покрытий в соответствии с ГОСТ 9.050–75 «Покрытия лакокрасочные и методы лабораторных испытаний на устойчивость к воздействию плесневых грибов» на стеклянные пластины размером 60×40 см аппликатором наносили покрытие толщиной 120 мкм. Питательную среду, содержащую споры *A. niger*, с помощью распылителя наносили на пластинки. Образцы подсушивали 3–4 минуты и помещали в контейнер под углом 60° с расстоянием между пластинами не менее 20 мм. В центре контейнера поставлена лодочка с водой для поддержания влажности. Контейнеры с

образцами термостатировали при температуре 30–33 °С в течение 28 суток, через каждые 7 дней контейнеры приоткрывали на 3 мин для притока воздуха. Затем пластины извлекали из контейнеров и осматривали для выявления колоний *A. niger*.

2.2.6. Составы и методики приготовления красок

2.2.6.1. Краска на основе дисперсии «Акрилан 101»

В исследованиях использовалась вододисперсионная интерьерная краска марки ВД-АК 201 белая (ГОСТ 52020–2003) плёнкообразующее – водная дисперсия «Акрилан 101», не содержащая пластификаторов и биоцидов. Для сравнения в экспериментах использовали также краску, содержащую стандартный тарный биоцид Preventol D6 на основе изотиазолинонов и (этилендиокси)диметанола. Образец краски ВД-АК 201 с биоцидом Preventol D6 получен от производителя [190].

2.2.6.2. Составы и методика приготовления краски на основе дисперсии Acronal S 790 (BASF)

Методика приготовления воднодисперсионных красок включает в себя следующие стадии:

Приготовление водного полуфабриката;

Приготовление и диспергирование пигментной пасты;

Составление краски и постановка на тип.

Процесс приготовления водного полуфабриката осуществляется в емкости диссольвера. Полуфабрикат представляет собой раствор специальных добавок.

Перед началом загрузки сырья производят проверку:

- чистоту и исправность оборудования;
- исправность контрольно-измерительных приборов;

- наличие комплекта сырья в необходимом количестве.

Затем в емкость загружается рецептурное количество воды, включается мешалка диссольвера и предварительно взвешенные в рецептурных количествах компоненты загружаются (при малых оборотах мешалки). Перемешивание содержимого ведется при скорости вращения мешалки 2000 об/мин до полного растворения и совмещения компонентов в течение 15 минут. Во время работы емкость должна быть закрыта. Готовность полуфабриката определяют по однородности пробы при наливе на стекло.

Приготовление пигментной пасты для диспергирования осуществляется следующим образом: в емкость с полуфабрикатом при работающей мешалке (300-500 об /мин) загружается диоксид титана, микромрамор, мел и прочие твердые компоненты. Суспензия перемешивается в течение 10 мин. После отбора пробы постепенно увеличивают скорость вращения мешалки до 2500-3000 об/мин. Происходит процесс диспергирования пигментной пасты, после чего проверяется степень перетира пасты по «Клину».

Приготовление краски. В диссольвер, где находится продиспергированная пигментная паста, загружается рецептурное количество полимерной дисперсии 2 минут при скорости вращения мешалки 500 об/мин. (таблица 6). После получения однородной массы отбирают пробу для определения pH и, при необходимости, производят нейтрализацию массы до значения pH 8,0 - 9,0.

После установления pH проверяется условная вязкость, укрывистость и массовая доля нелетучих веществ краски. При необходимости производят постановку на «тип» добавлением воды или акриловой дисперсии.

Таблица 6 – Состав и условия получения водно-дисперсионные краски на основе стирол-акриловой дисперсии Acronal S 790 (BASF)

№	Компонент	Масса, г
500 об/мин		
1	Вода	80
2	Диспергатор (Disperbyk-180)	3
3	Полифосфат натрия	4
4	ЦеллюлозаQ 520000 (1% раствор)	130
5	NaOH	2
6	Пенагаситель Agitan 731	2
2000 об/мин		
7	TiO ₂	90
8	Кальцит (фирма АГО) (меньше 6 мк)	105
2500 об/мин		
9	Микротальк Talkon T-15, максимальный размер частиц 15мкм	8
10	Пеногаситель Agitan 731	0.5
11	Дисперсия, Acronal S 790	80
12	Вода	5

Составы водно дисперсионные краски на основе стирол-акриловой дисперсии Acronal S 790 (BASF) с комплексной биоцидной добавкой приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Составы водно дисперсионные краски на основе стирол-акриловой дисперсии Acronal S 790(BASF) с комплексной биоцидной добавкой

№ опыта	В.Д.К см ³	КБД 70/30, г	Условия смешения	
			Время, мин	Обороты в минуту
0	100	-	15	1000
1	100	0.5	15	1000
2	100	1	15	1000
3	100	1.5	15	1000
4	100	2.5	15	1000
5	100	3.5	15	1000

2.2.6.3. Составы и методика приготовления краски на основе поливинилацетатной дисперсии

Совмещение монтмориллонита и КБД с краской происходит на стадии приготовления пигментной пасты. Можно заранее готовить суспензии ММТ или КБД в воде, потом добавляя их в водный полуфабрикат, а можно добавлять сухой ММТ или КБД в водный полуфабрикат при 500 – 600 оборотах фрезы в минуту, так добавки хорошо набухают, что обеспечит хорошее дальнейшее совмещение с остальными компонентами краски. Рецептуры приготовленных составов представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Рецептуры приготовленных составов на основе поливинилацетатной дисперсии

Номер состава	1	2	3	4	5	6	7	8
Компоненты	Состав образцов, г							
Вода	129	129	129	129	129	129	129	129
Аммиак	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76
Na – полифосфат	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52
ОП – 10	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38
Natrosol LR	1,14	1,14	1,14	1,14	1,14	1,14	1,14	1,14
TiO ₂ (рутил)	22,8	22,8	22,8	22,8	22,8	22,8	22,8	22,8
Тальк	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7
Микрокальцит	138	138	138	138	138	138	138	138
ПВА (20%)	80,9	80,9	80,9	80,9	80,9	80,9	80,9	80,9
ММТ	–	1,9	–	–	–	–	3,8	–
ПГМГ	–	–	0,76	–	–	–	–	–
КБД(70/30)	–	–	–	2,66	5,3		–	–
КБД(80/20)	–	–	–	–	–	5,3	–	–
КБД(80/20)+Ethoquad	–	–	–	–	–	–		2,66

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Изучение свойств комплексных наполнителей

На свойства композитных материалов, содержащих добавки на основе монтмориллонита с органическими модификаторами, может существенно влиять структура формирующихся на ММТ адсорбционных слоев, поэтому были изучены состав и структура полученных КБД.

Элементный состав четырех глин (природного ММТ и комплексных биоцидных добавок различного состава) определен методом рентгенофлуоресцентного анализа [5].

Исходные данные РФА четырех глин (ММТ, КБД (70/30), КБД (80/20), КБД (80/20) + Ethoquad) представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Исходные данные РФА: элементный состав природного ММТ и комплексных биоцидных добавок различного состава

Элемент	Содержание элементов, %			
	ММТ	КБД (70/30)	КБД (80/20)	КБД (80/20) + Ethoquad
Si	31,03000	20,89000	24,25000	24,98000
Al	12,26000	8,13000	9,48000	9,89000
Na	2,70000	1,12000	1,01000	0,21900
Fe	2,03000	2,14000	2,41000	2,89000
Mg	1,58000	1,36000	1,53000	1,55000
Ca	0,44200	0,13900	0,05300	0,06470
Sx	0,13200	0,07350	0,05420	0,02530
Ti	0,06370	0,04830	0,07570	0,08200
K	0,07320	0,02970	0,03080	0,04210
Cl	0,08750	2,60000	2,01000	0,30600
Zn	0,01330	0,00770	0,00790	0,01240
La	0,00900	—	—	0,00940
Zr	0,00640	0,00870	0,01040	0,00980
Cu	0,00450	—	—	—
Ni	0,00390	—	—	—
Co	0,00300	—	—	—
Mn	—	0,00620	—	—
Px	—	—	0,19900	0,07940

Прямое сравнение полученных значений содержания элементов в различных образцах не вполне корректно в связи с различным содержанием в образцах органической фазы. В процессе органомодификации глины структура алюмосиликатного «скелета» монтмориллонита не претерпевает изменений – замещаются только обменные катионы. Поэтому содержание в образцах атомов кремния или алюминия можно принять за внутренний стандарт, и тогда отношение содержания элемента в образце к содержанию кремния или алюминия будет объективной оценкой изменения содержания элемента в глине при адсорбции гуанидиновых полимеров и других соединений [5].

Содержание наиболее «информативных» элементов в образцах в отношении к содержанию кремния сведено в таблицу 10.

Таблица 10 – Содержание наиболее «информативных» элементов в образцах в отношении к содержанию кремния

Элемент	Na- ММТ	КБД (70/30)	КБД (80/20)	КБД (80/20) + Ethoquad
Si	1,000	1,000	1,000	1,000
Al	0,395	0,389	0,391	0,396
Fe	0,065	0,102	0,099	0,116
Mg	0,051	0,065	0,063	0,062
Na	0,087	0,054	0,042	0,009
Ca	0,014	0,007	0,002	0,003
K	0,002	0,001	0,001	0,002
Cl	0,003	0,124	0,083	0,012
Px	следы	следы	0,008	0,003

Из приведенных в таблице данных следует, что при органомодификации ММТ с адсорбцией на нем ~30% мас. ПГМГ-ГХ происходит замещение примерно 40-50 % обменных катионов глины (натрия и кальция), т.е. поликатион ПГМГ

адсорбируется на ММТ по ионообменному механизму, что свидетельствует о достаточно устойчивой иммобилизации полигуанидина на монтмориллоните. Это позволяет ожидать достаточной устойчивости комплексной биоцидной добавки в процессах получения и эксплуатации нанокомпозитов и покрытий на их основе, а также делает возможным обеспечение пролонгированного биоцидного действия композита. При этом следует отметить, что полиэлектролит содержится в КБД в значительном избытке по отношению к емкости катионного обмена глины – ориентировочно 2-3 ЕКО от исходного ММТ, и при этом замещено не более половины всех обменных катионов ММТ. Следовательно, более 70 % всего биоцида содержится в КБД в условно «свободном» состоянии, образуя около поверхности ММТ петли и свободные участки достаточной подвижности. Об этом же свидетельствует значительное количество хлора в модифицированной глине (отсутствующего в природном ММТ), относящегося к звеньям полимерной цепи ПГМГ-ГХ, не участвующим в ионном обмене. Это должно способствовать сохранению биоцидной активности гуанидинового полимера, несмотря на иммобилизацию части его звеньев на алюмосиликатной поверхности.

Качественно аналогичные результаты РФА получены для КБД ММТ-ПГМГ 80/20, содержащей гуанидиновый полимер в меньшем количестве. Содержание хлора в этом образце ориентировочно на 1/3 ниже, чем для образца ММТ-ПГМГ 70/30, что согласуется с меньшим содержанием в образце гуанидинового полимера, при этом значения доли замещенных обменных катионов в этих двух образцах достаточно близки.

Последующая обработка КБД четвертичной аммониевой солью марки Ethoquad NT/25 (Akzo Nobel) приводит к практически полному замещению обменных катионов в составе КБД. Известно, что четвертичные аммониевые соли характеризуются высокой активностью в процессах ионного обмена на смектитах, поэтому закономерно, что на свободных обменных позициях алюмосиликатной поверхности при добавлении к суспензии глины раствора Ethoquad происходит

ионный обмен даже в присутствии адсорбированного на ММТ полигуанидина. Не исключено также, что при этом происходит частичное замещение полигуанидина молекулами Ethoquad – об этом может свидетельствовать снижение содержания хлора в соответствующем образце. Термограммы КБД 70/30 и 80/20 ММТ и ПГМГ-ГХ представлены на рисунке 9.

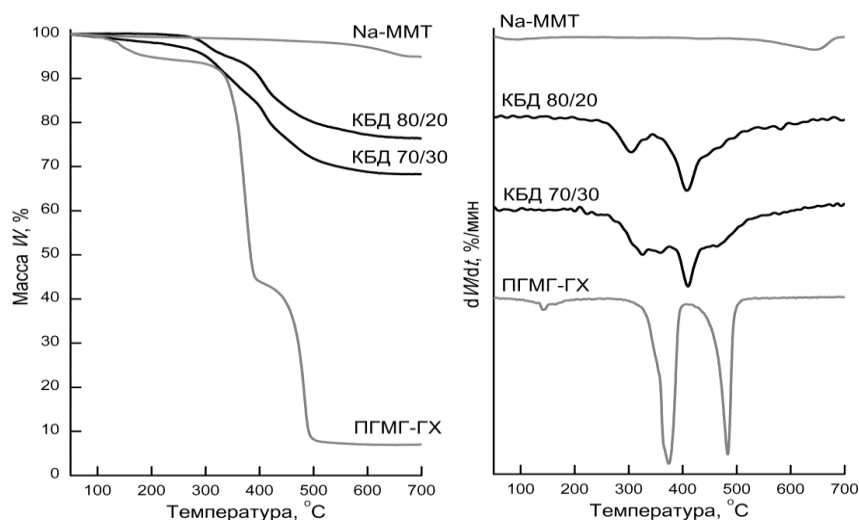


Рисунок 9 – Термограммы (а) и дифференциальные термограммы (б) ММТ, ПГМГ-ГХ и комплексных биоцидных добавок (на кривых подписаны зольные остатки)

Зольный остаток КБД 70/30 составляет 68 %, зольный остаток КБД 80/20 – 77 %, то есть состав образцов приближенно соответствует заявленному (с учетом потери массы ММТ в диапазоне температур 550–700°C, составляющей 5,5% и обусловленной дегидроксилированием алюмосиликатных частиц). Рассчитанное содержание органической фазы в КБД 70/30 (30 % мас.) соответствует ~2.4 ЕКО исходного ММТ, содержание органической фазы в КБД 80/20 (21 %) составляет ~1.7 ЕКО исходного ММТ (исходя из молекулярной массы элементарного звена поликатиона ПГМГ без противоиона 140 г/моль, с противоионом 175 г/моль).

На дифференциальной термограмме КБД 80/20 максимумы смещены в область меньших температур термодеструкции по сравнению с термодеструкцией порошка свободного кристаллического ПГМГ-ГХ. При кристаллизации ПГМГ-ГХ

уменьшение подвижности цепей способствует повышению термостойкости полимера, поэтому можно предположить, что ПГМГ-ГХ в КБД 80/20 не образует отдельной кристаллической фазы, а адсорбирован на алюмосиликатной поверхности (по ионообменному или физическому механизму) [5].

На дифференциальной термограмме КБД 70/30 кроме максимумов при 310 и 410 °С, аналогичных КБД 80/20, наблюдаются также слабо выраженные максимумы при температурах 360 и 470 °С, что соответствует термодеструкции свободного кристаллического ПГМГ-ГХ. В связи с высоким содержанием полигуанидина в КБД 70/30 можно предположить, что часть ПГМГ-ГХ в этом комплексе не связана с алюмосиликатной поверхностью, и подвижность цепей достаточна для кристаллизации «свободного» ПГМГ (целых молекул или их фрагментов).

Из данных, представленных на рисунке 9 очевидно, что максимумы разложения на дифференциальных термограммах двух КБД смещены в область меньших температур относительно свободного кристаллического ПГМГ-ГХ. При кристаллизации ПГМГ-ГХ происходит увеличение интенсивности межмолекулярных взаимодействий с уменьшением подвижности цепей, что способствует повышению термостойкости ПГМГ-ГХ. Следовательно, из данных дифференциальных термограмм можно сделать вывод о том, что ПГМГ-ГХ в КБД не образует отдельной фазы (как было бы, например, при непродолжительном механическом перемешивании порошков ПГМГ-ГХ и ММТ без приложения сдвиговых усилий), а адсорбирован на алюмосиликатной поверхности [5].

На рисунке 10 представлены для сравнения термограммы КБД 80/20 до и после обработки глины четвертичной аммониевой солью Ethoquad.

Из рисунка 10 следует, что количество органической фазы в КБД мало увеличивается при добавлении Ethoquad (на ~2 % мас.).

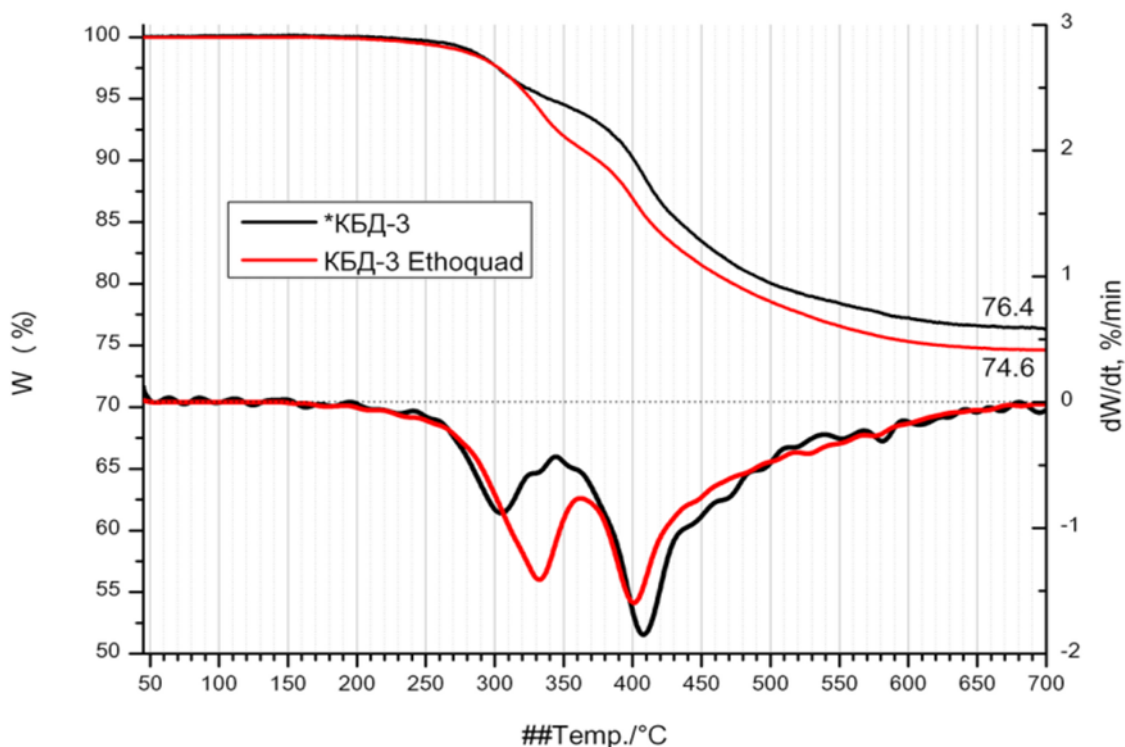


Рисунок 10 – Термограммы КБД 80/20 до и после обработки глины четвертичной аммониевой солью Ethoquad

Так как протекание реакции ионного обмена при добавлении ЧАС подтверждено данными элементного анализа, то малое изменение зольного остатка КБД свидетельствует о частичном замещении ПГМГ молекулами Ethoquad. Из вида дифференциальных термограмм можно предположить, что пик с максимумом при 300 °С соответствует разложению ПГМГ-ГХ, а пик при 330° С является на самом деле суперпозицией двух пиков, относящихся к разложению ПГМГ и Ethoquad. Для количественной оценки содержания в системе двух модификаторов необходимо разделение пиков на дифференциальных термограммах, что затруднительно в связи с недостатком исходных данных для расчетов. Тем не менее, качественно можно считать доказанным наличие в данной комплексной биоцидной добавке как гуанидинового полимера, так и четвертичной аммониевой соли.

Дифрактограммы исходного натриевого ММТ и трех комплексных биоцидных добавок представлены на рисунке 11.

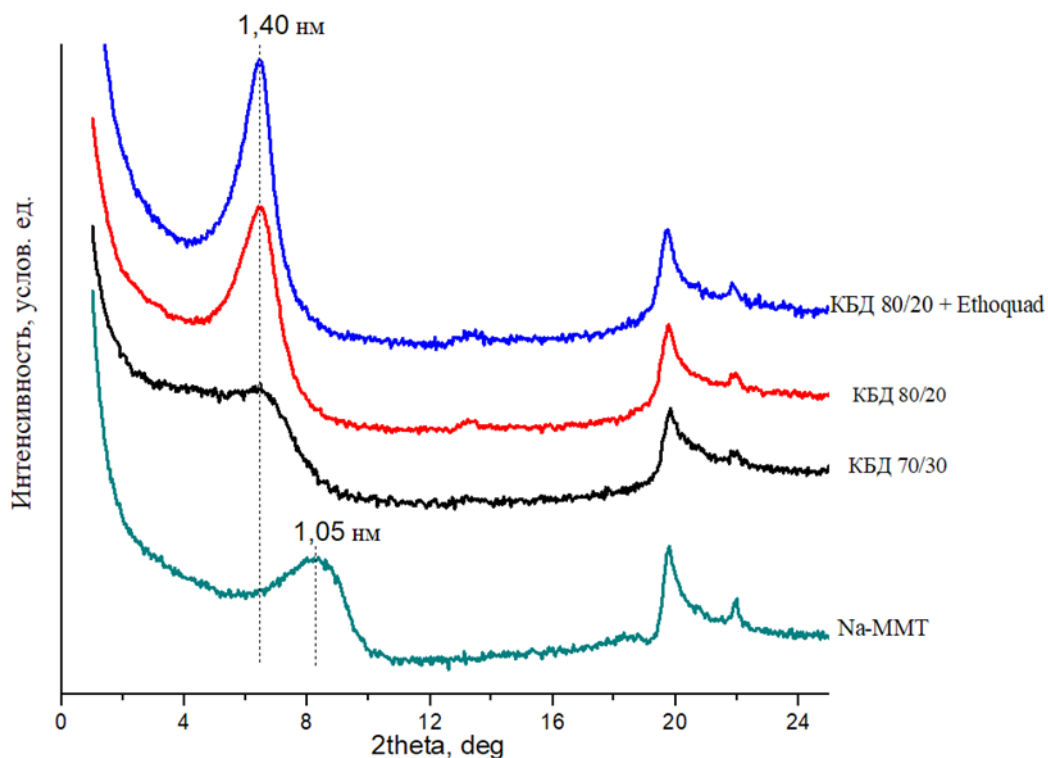


Рисунок 11 – Дифрактограммы ММТ и комплексных биоцидных добавок

На всех четырех дифрактограммах наблюдаются выраженные пики одинаковой формы при азимутальном угле $2\theta = 20^\circ$. Данные пики соответствуют небазальным рефлексам слоистого алюмосиликата, которые связаны с параметрами кристаллической решетки глинистого минерала. При органоимодификации глин структура алюмосиликатного слоя обычно не изменяется, поэтому постоянство положения данного рефлекса на дифрактограммах закономерно и является подтверждением корректности проведенных экспериментов. Кроме того, это позволяет сравнивать между собой не только положение, но и интенсивность наблюдаемых базальных рефлексов глин (наблюдаемых в диапазоне $2\theta = 2...9^\circ$), так как интенсивность небазального рефлекса может быть ориентировочно принята в качестве внутреннего стандарта [5].

На дифрактограмме исходного натриевого монтмориллонита наблюдается широкий пик с максимумом при азимутальном угле $2\theta = 8,3^\circ$, что соответствует межплоскостному расстоянию глины $\sim 1,05$ нм. В связи с высокой

гидрофильностью натриевого монтмориллонита его межплоскостное расстояние существенно зависит от влажности среды и обычно составляет от 0,96 нм (полностью осушенный ММТ) до 1,2-1,3 нм при относительной влажности 50–60 % (при дальнейшем увеличении влажности возможно увеличение межплоскостного расстояния вплоть до эксфолиации глины). При этом уширение базального рефлекса может быть обусловлено неравномерным распределением молекул воды в межслоевых пространствах глины, что наблюдается достаточно часто в связи с неоднородностью природного глинистого минерала. Таким образом, широкий пик с максимумом, соответствующим 1,05 нм, соответствует монтмориллониту натриевой формы с высокой (но неполной) степенью осушки [5].

На дифрактограммах КБД, содержащих 20 и 30 % масс. гуанидинового полимера ПГМГ-ГХ, наблюдается пик при $2\theta = 6,3^\circ$, максимуму которого соответствует межплоскостное расстояние 1,4 нм. Увеличение межслоевого расстояния КБД свидетельствует об интеркаляции модификатора в глину, т.е. о проникновении ПГМГ-ГХ в межплоскостное пространство монтмориллонита. Аналогичные данные сообщаются в литературе для ММТ с адсорбционными слоями других поликатионов, например, поли-диаллилдиметиламмоний хлорида (ПДАДМАХ). При этом для КБД ММТ/ПГМГ-ГХ 80/20 характерен узкий пик высокой интенсивности, что свидетельствует о высокой степени упорядоченности пластин в структуре частиц КБД. С другой стороны, для КБД ММТ/ПГМГ-ГХ 70/30 после максимума при 1,4 нм наблюдается плато в интервале азимутальных углов до 3° , что соответствует наличию в образце частиц глины с межплоскостными расстояниями как минимум до 3 нм (возможно, и более) [5]. Можно предположить, что при адсорбции на ММТ сравнительно небольших количеств ПГМГ-ГХ образуется некая энергетически выгодная псевдокристаллическая структура, характеризующаяся межслоевыми расстояниями 1,4 нм; при дальнейшей адсорбции большего количества ПГМГ-ГХ образуются алюмосиликатные пластины с адсорбционными слоями большей толщины, образующие слабо упорядоченные частицы с различными

межплоскостными расстояниями. При этом структуры с межслоевыми расстояниями 1,4 нм частично разрушаются или не образуются (интенсивность данного пика на дифрактограмме в ~ 2 раза ниже, чем на дифрактограмме КБД ММТ/ПГМГ-ГХ 80/20).

Обработка КБД (ММТ/ПГМГ-ГХ 80/20) четвертичной аммониевой солью Ethoquad не приводит к изменению наноструктуры частиц: дифрактограммы двух образцов практически идентичны, наблюдается узкий пик с максимумом при 1,4 нм. По литературным данным, адсорбция на ММТ небольших количеств (до 0,25-0,5 ЕКО) четвертичных аммониевых солей с длинными алифатическими цепями может приводить к формированию частиц с межплоскостными расстояниями 1,4 нм – это связывают с вытеснением межслоевой воды и интеркаляцией в галереи ММТ одной алифатической цепи (толщиной $\sim 0,4$ нм), расположенной в галереях параллельно плоскости алюмосиликатных пластин. Можно также предположить, что часть Ethoquad адсорбируется на внешних поверхностях частиц КБД без их проникновения в межслоевое пространство (следовательно, без изменения межплоскостного расстояния КБД).

3.2 Влияние биоцидных катионных полиэлектролитов на свойства ЛКМ и покрытий композиций на основе стирол-акриловой дисперсии

Среди различных функциональных добавок для полимерных материалов востребованы биоциды и фунгициды, необходимые для защиты материалов от биодеструкции и биообрастания [185, 186]. Одним из перспективных направлений решения этой задачи представляется использование высокомолекулярных полиэлектролитов [187], которые оказывают комбинированное воздействие на бактериальную клетку и при этом выгодно отличаются от большинства низкомолекулярных биоцидов экологической безопасностью и нетоксичностью для человека.

На первом этапе данной работы исследовали биоцидность и физико-механические свойства и полимерных материалов на основе стирол-акриловой

водной дисперсии, содержащих в качестве биоцидных добавок различные азотсодержащие поликатионы.

Водную дисперсию «Акрилан 101» смешивали с растворами полиэлектролитов (1, 3, 5 % полиэлектролита от сухого остатка дисперсии) в емкости на верхнеприводной мешалке в течение 20 минут. Максимальное содержание полиэлектролита составляло 5 %, так как введение в дисперсию полиэлектролитов в количестве 7 % мас. и более приводило к разрушению дисперсии с образованием высоковязкой массы.

3.2.1. Сравнительная оценка эффективности катионных полиэлектролитов на развитие грибов *Aspergillus niger* в ЛКМ и покрытиях водно-дисперсионных красок ВД-АК 201

Ввиду того, что пигменты и наполнители, могут быть подвержены флокуляции под действием поликатионов на следующем этапе исследовали влияние полиэлектролитов на водно-дисперсионный материал на основе стирол-акриловой дисперсии «Акрилан 101» без добавок на стойкость покрытия к воздействию грибов *Aspergillus niger*, а также на реологические свойства краски, эксплуатационные свойства покрытий. *Aspergillus niger* способен прижиться и разрастись в колонию при температуре выше +40 0С, скорость созревания грибов в пределах трех суток. В результате роста колоний *Aspergillus niger* поверхность темнеет, приобретая характерный темно-серый или черный цвет (рисунок 12), выделяются токсины, оказывающие негативное влияние на здоровье человека.



Рисунок 12 – колонии *Penicillium niger*

В экспериментах по оценке грибостойкости материалов и покрытий использовали культуру микроорганизма *Aspergillus niger* («черная плесень») [181], предоставленную ФГБУН «Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН». Образцы краски марки ВД-АК 201 белая, плёнкообразующее – водная дисперсия сополимера бутилового эфира акриловой кислоты и стирола, не содержащая пластификаторов, марки «Акрилан 101» (производитель ООО «АКРИЛАН») без биоцидов были приготовлены по заданной рецептуре с применением диспергатора ЛДУ-3 МПР в соответствии с ГОСТ 52020–2003. Образцы краски ВД-АК 201 с исследуемыми поликатионными биоцидами получены совмещением в колбе (на верхнеприводной мешалке) навески предварительно приготовленной краски без биоцидов с 10 %-ным раствором биоцида (ПДАДМАХ, МГГХ/ДАДМАХ, ПГМГ-ГХ). Концентрации биоцидов в полученных образцах красок составили 0,5; 0,7; 0,9; 1,2; 1,5 % мас. Продолжительность смешения 20 мин, скорость вращения вала 450...470 мин⁻¹ [190].

Смещение pH водно-дисперсионных красок в сторону повышения кислотности нежелательно, так как это 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.

Для грибов, в том числе *A. niger*, характерно внешнее пищеварение: грибы выделяют в среду с питательными веществами кислотные гидролитические ферменты, и затем продукты гидролиза всасываются через клеточные стенки в цитоплазму. Поэтому в процессе роста и питания микроорганизмов повышается содержание ферментов в среде и понижается pH среды, что может быть индикатором роста колоний грибов [190].

В данной работе для качественной оценки эффективности биоцида при защите краски ВД-АК 201 от воздействия культуры *A. niger* в качестве критерия приняты рекомендации компании Flint Group [188], согласно которым значения pH

водных красок для обеспечения хорошей текучести краски и адгезии покрытия должны составлять 8,0...9,5. В соответствии с [189] pH для ВД лаков/красок/грунтовок должен лежать в пределах 6,5-9,5 (таблица 11).

Таблица 11 – Влияние pH-среды на свойства краски и покрытий на водной основе

pH	Состояние водных красок	Свойства краски	Свойства покрытия
6.0-7.0	Осаждается краска и смола разделяются	Высокая вязкость	Низкокачественное
7.0-8.0	Краска нестабильна	Высокая вязкость, густая консистенция	Размытое
8.0-9.5	Хорошая текучесть	Вязкость в соответствии с ГОСТ	Качественное, хорошая адгезия

Необходимо контролировать pH водоразбавляемых красок, не допуская его смещения в сторону нейтральных и, тем более, кислых значений, это вызовет коагуляцию краски и снижение качества покрытий. Следствием изменения pH к нейтральным значениям будет увеличение вязкости, медленное высыхание краски в покрытии.

	Сильное изменение pH (ниже 7, понижается на 38-40% от начального образца)
	Среднее изменение pH (+/-7, понижается на 10-15% от начального образца)
	Изменение в пределах нормы (понижается не больше, чем 1-3% от начального образца)

Эффективность биоцидных свойств добавок в водных ЛКМ при хранении оценивали по изменению pH среды через 7 и 14 суток после засеивания *Penicillium*

niger. Биоцидные добавки вводили в концентрациях от 0,5 до 1,5% мас. Полученные данные представлены в таблице 7.

Результаты измерений pH образцов краски с различными добавками сразу после приготовления, а также через 7 и 14 суток после засева образцов культурой *A. niger*, представлены в таблице 12 (значения pH образцов, не укладывающиеся в оптимальный диапазон 8,0...9,5, выделены в таблице 12 полужирным курсивом) [190].

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

Таблица 12 – Влияние введения ПГМГ-ГХ на изменение pH краски ВД-АК 201 после засева культурой *A. Niger*

Биоцид	Концентрация, % мас.	Время после засева <i>A. niger</i>		
		0 сут	7 сут	14 сут
		pH образца 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

В «холостом» образце, не содержащем биоцидных добавок, после засева образцов грибом *A. niger* и выдержки 7 или 14 сут наблюдалось значительное снижение значения рН, что свидетельствует о биологическом заражении образца и интенсивном росте микроорганизмов.

Для образца краски с содержанием 0,5 % стандартного биоцида (Preventol D6) снижение рН после засева грибом значительно меньше, чем для «холостого» образца. Однако через 14 дней эксперимента наблюдалось снижение рН до значения ниже 8, что свидетельствует о недостаточной эффективности данного продукта (согласно принятому в работе критерию) [190].

Для образцов краски с биоцидом ПГМГ-ГХ через 14 суток после засева грибом наблюдалось снижение рН до значений ниже 8 при содержании ПГМГ-ГХ в краске 0,5; 0,7; 0,9 % мас. При концентрациях ПГМГ-ГХ в краске 1,2 и 1,5 % мас. значительных изменений рН среды не происходило, что свидетельствует об эффективном подавлении роста *A. niger*.

В образцах краски с биоцидом ПДАДМАХ через 14 суток после засева грибом значительное снижение водородного показателя рН наблюдалось при концентрациях биоцида 0,5 и 0,7 %. При концентрациях биоцида ПДАДМАХ 0,9... 1,5 % мас. изменение водородного показателя краски при хранении – в пределах нормы [190].

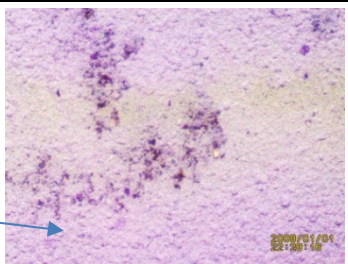
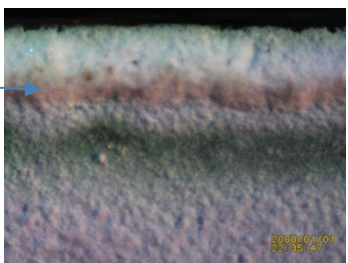
Сополимер МГГХ/ДАДМАХ наиболее эффективен для подавления развития *A. niger* среди исследованных добавок: при введении сополимера МГГХ/ДАДМАХ в краску рост грибов *A. niger* подавляется уже начиная с концентрации добавки 0,5 % мас.

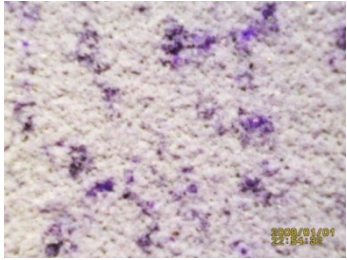
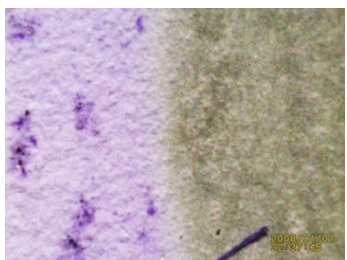
Снижение водородного показателя ЛКМ влияет на реологические свойства, т.к. эффективная работа загустителя в водных материалах во многом обеспечивается слабощелочными значениями рН [191], а в дальнейшем к снижению физико-механических свойств лакокрасочного покрытия.

Определение грибостойкости лакокрасочных покрытий проводили по стандартной методике (таблица 13). На покрытия нанесли споры *A. niger* с

питательной средой и выдерживали 28 сут в климатической камере, затем образцы окрашивали водным раствором красителя кристаллического фиолетового и визуально оценивали 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 невооружённым глазом и под микроскопом (увеличение x40).

Таблица 13 – Грибостойкость покрытий в соответствии с ГОСТ 9.050- 2021 Единая система защиты от коррозии и старения ПОКРЫТИЯ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ Методы лабораторных испытаний на стойкость

Биоцид	Концентрация, % мас	Описание образца	Балл	Фотография, увеличение 40х
ПГМГ ГХ	0,5	Колонии едва видны, но отчетливо видны под микроскопом	3	
	0,7	Колоний достаточно много и больших размеров	3	
	0,9	Колония одна по краю стеклянной пластинки	2	
	1,2	Колоний не обнаружено	0	
	1,5		0	

ПДАДМА Х	0,5	Много колоний различного размера	3	
	0,7	Колониями покрыта 1/3 часть образца	3	
	0,9	На поверхности образца обнаружена одна колония	2	
	1,2	Не обнаружено	0	
	1,5		0	
МГГХ/ ДАДМАХ	0,5	Не обнаружено	0	
	0,7		0	
	0,9		0	
	1,2		0	
	1,5		0	
Preventol D6	0,5	На покрытии обнаружено несколько небольших колоний	2	
ХОЛОСТ ОЙ	-	Колонии по всей поверхности	3	

Результаты оценки грибостойкости лакокрасочных покрытий представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Результаты оценки грибостойкости лакокрасочных покрытий ВД-АК 201 после засева культуры *A. Niger*

Биоцид	Концентрация, % мас.	Описание образца после испытаний	Оценка грибостойкости, 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

На покрытии без биоцидов после эксперимента невооруженным глазом видны мицелий и спороношение, грибостойкость покрытия соответствует баллу 3. На поверхности покрытия с фунгицидом Preventol D6 под микроскопом виден развитый мицелий, грибостойкость соответствует баллу 2 (однако данная добавка относится к тарным биоцидам, а не пленочным).

На покрытиях с биоцидами 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 1,2...1,5 % мас. – прорастания спор и конидий не выявлено даже под микроскопом.

Таким образом, эффективная концентрация данных веществ как пленочных биоцидов – от 1,2 % мас.

В покрытиях с сополимером МГГХ/ДАДМАХ фунгицидный эффект наблюдается уже при содержании сополимера в краске 0,5 % мас. (под микроскопом прорастания спор и колоний не обнаружено) [190].

3.2.2 Влияние катионных полиэлектролитов на степень обрастания покрытий краски ВД-АК 201, дрожжевыми грибами, грамположительными и грамотрицательными бактериями

Для проведения испытаний полимерных пленок на биоцидность выбраны рациональные концентрации исследуемых полиэлектролитов (на основе данных таблиц. 1–3), также для сравнения испытан материал со стандартным биоцидом Preventol D6. Результаты представлены в таблице 15.

Из данных таблицы 15 очевидно, что стандартный биоцид Preventol D6 эффективно подавляет развитие *P. aeruginosa* и *S. aureus* на поверхности полимера, но недостаточно эффективен при ингибировании роста *C. lypholitica*. Обратная закономерность наблюдается для ПГМГ-ГХ: на поверхности образцов с ПГМГ-ГХ

наиболее эффективно подавляется развитие именно дрожжевых грибов *C. Lyropolitica* (по сравнению с другими микроорганизмами). Наибольшая биоцидность

Таблица 15 – Степень обрастания материалов, содержащих биоцидные добавки, биопленками различных микроорганизмов

Концентрация полиэлектролита	<i>P. aeruginosa</i>	<i>C. lypolitica</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

Наибольшая биоцидность установлена для композиции с ПДАДМАХ: уже при достаточно низкой концентрации (1 % мас.) на поверхности данного материала подавляется рост всех трех исследованных микроорганизмов.

Таким образом, исследованные полиэлектролиты существенно различаются по биоцидной эффективности в отношении микроорганизмов различных таксономических категорий:

Покрyтия с ПГМГ-ГХ более устойчивы к обрастанию биопленками дрожжевых грибов *C. lyopolitica*, покpытия 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 трех исследованных микроорганизмов. Изученные биоцидные добавки при оптимальных концентрациях могут эффективно подавлять развитие *A. niger* в ЛКМ и на поверхности покрытий краски ВД-АК 201.

3.2.3 Влияние катионных полиэлектролитов на свойства дисперсии и красок на основе «Акрилан 101»

Введение полиэлектролитов может влиять на толщину граничных слоёв частиц латекса, на растворимость акриловых участков макромолекул сополимера, приводить к флокуляции дисперсии или изменению её вязкости. Изучено влияние концентрации полиэлектролитов на вязкости дисперсии «Акрилан 101» (таблица 16).

Таблица 16 – Вязкость дисперсии «Акрилан 101» с различными добавками

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

Из представленных в таблице 16 результатов видно, что с увеличением концентрации всех исследованных полиэлектролитов до 3 % вязкость дисперсии увеличивается незначительно. При концентрации 5 % заметное влияние на вязкость дисперсии оказывает только ПГМГ-ГХ.

Введение полиэлектролитов может приводить к флокуляции дисперсии, поэтому были проведены опыты по оценке седиментационной устойчивости стирол-акриловой дисперсии с исследуемыми добавками. Для этого были приготовлены дисперсии с концентрацией сухого вещества 20 % с добавками полиэлектролитов в количестве 1, 3, 5 % мас. от сухого остатка. При наблюдениях

в течение 7 суток не происходило выделения водного слоя, т.е. исследованные дисперсии можно считать седиментационно устойчивыми. При этом необходимо иметь в виду, что в данном случае исследовалось влияние полиэлектролитов на дисперсию без пигментов и наполнителей, которые также могут быть подвержены флокуляции под действием поликатионов; с другой стороны, этот эффект может быть нивелирован применением добавок-стабилизаторов, добавляемых к материалу при получении водно-дисперсионной краски (часто на этапе приготовления пигментной пасты).

Введение полиэлектролитов может влиять на реологические свойства и на агрегативную стабильность красок на водной основе, так как в подобных системах полиэлектролиты могут быть флокулянтами. Проведены измерения динамической вязкости образцов красок ВД-АК -201 (перед измерением образец тщательно перемешивали). Полученные кривые течения характерны для псевдопластических жидкостей, пример – на рисунке 13 [190].

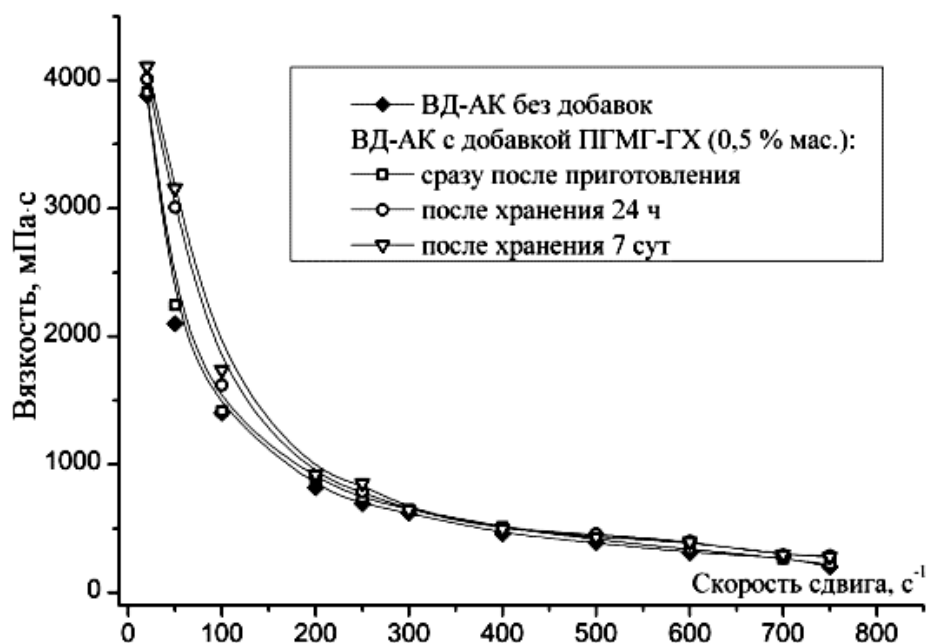
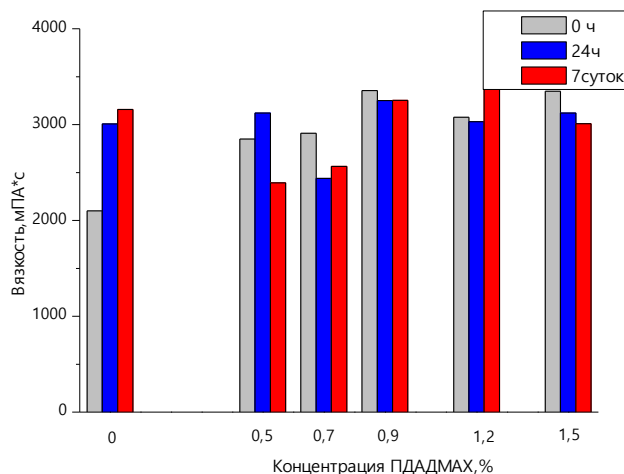
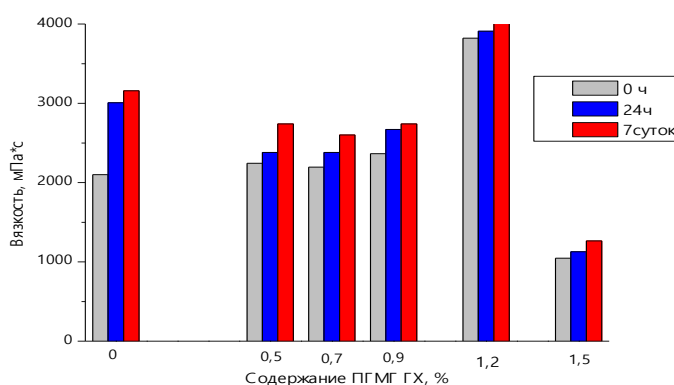


Рисунок 13 – Зависимости вязкости от скорости сдвига для образцов краски ВД-АК 201 без добавок и с 0,5 % мас. ПГМГ-ГХ: сразу после введения добавки, через 24 часа, через 7 суток

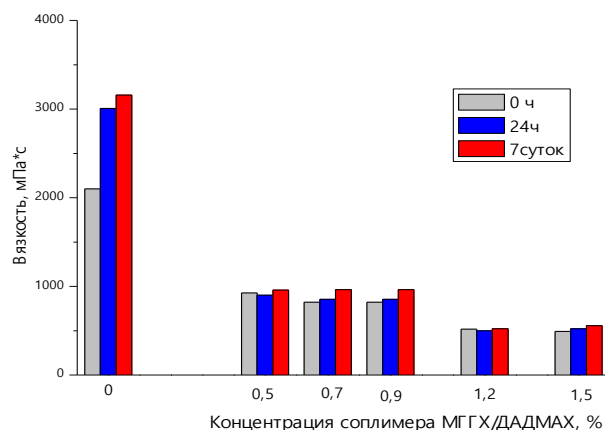
Вязкость краски изменяется сразу при введении добавки и далее при хранении. Наибольшие различия величин вязкости красок наблюдаются при скоростях сдвига менее 200 с^{-1} . На реологические свойства красок при введении поликатионов могут влиять изменения рН среды (так как от рН зависит эффективность добавок-загустителей, например карбоксиметилцеллюлозы). Однако эксперименты показали, что при введении исследуемых добавок (в выбранных концентрациях) рН среды остается в пределах 8,8...9,2. Зависимости вязкости ЛКМ (при скорости сдвига 100 с^{-1}) от концентрации биоцидных добавок представлены на рисунке 14.



14 а



14.6



14. в

Рисунок 14 – Вязкость красок при скорости сдвига 100 с^{-1} без добавок и с добавками ПДАДМАХ (а), ПГМГ-ГХ (б), МГГХ-ДАДМАХ (в) сразу после приготовления образца (0 ч), через 24 ч и через 7 суток

При хранении краски без добавок в течение 7 суток после приготовления вязкость материала повышается от 2100 до 3100 мПа·с, что может быть связано со структурообразованием дисперсии, более полным набуханием высокомолекулярных добавок-загустителей и другими факторами.

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 образцов ЛКМ с содержанием ПДАДМАХ от 0,9 до 1,5 % мас. практически не изменяется при хранении.

При введении в краску ПГМГ-ГХ вплоть до концентрации 0,9 % мас. вязкость образцов изменяется незначительно. При содержании ПГМГ-ГХ 1,2 % мас. вязкость резко увеличивается и практически не изменяется при хранении. Дальнейшее 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 (при практически неизменных значениях pH среды) [190].

3.2.4. Влияние катионных полиэлектролитов на свойства покрытий на основе дисперсии «Акрилан 101»

Полиэлектролиты могут влиять на физико-механические показатели ЛКП, такие как модуль упругости, твердость, влагопоглощение, блеск, адгезию к подложке. Поэтому было исследовано влияние биоцидных добавок на свойства покрытий.

Результаты исследований характеристик непигментированных лакокрасочных покрытий, полученных на основе дисперсии «Акрилан 101» с тремя различными полиэлектролитами, представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Характеристики покрытий на основе дисперсии «Акрилан 101»

Характеристика	Содержание полиэлектролита, % от сухого остатка			
	0	1	3	5
ПДАДМАХ				
Толщина, мкм	17–19	19–22	20–24	20–26
Твердость	НВ	НН	НН	НН
Адгезия, балл	1	1	0	1
Класс покрытия	II	II	I	III
МГГХ/ДАДМАХ				
Толщина, мкм	20–21	20–23	21–25	20–27
Твердость	НВ	НН	НН	2Н
Адгезия, балл	1	1	0	1
Класс покрытия	II	II	I	IV
ПГМГ-ГХ				
Толщина, мкм	17–19	17–21	16–21	18–25
Твердость	НВ	НН	НН	2Н
Адгезия, балл	1	1	0	2
Класс покрытия	II	III	II	IV

С увеличением концентрации всех трех полиэлектролитов увеличивается толщина лакокрасочного покрытия (наносимого пневмораспылением). Наилучшие адгезия и класс покрытия наблюдаются для 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.

Результаты определения физико-механических свойств свободных плёнок стирол-акрилового сополимера с добавками представлены в таблице 18.

Таблица 18 – Физико-механические свойства свободных плёнок сополимера с поликатионными добавками

Содержание полиэлектролита, %	Модуль упругости, МПа	Прочность, МПа	Разрывная деформация, %
«Акрилан 101» без добавок			
0	114±2	14±0,4	470±40
«Акрилан 101» + ПДАДМАХ			
1	72±1	10±0,3	445±25
3	72±3	10±0,9	439±20
5	75±4	10±0,4	441±25
«Акрилан 101» + МГГХ/ДАДМАХ			
1	58±7	12±0,5	460±35
3	84±12	12±0,5	407±20
5	126±5	12±2,0	386±13
«Акрилан 101» + ПГМГ-ГХ			
1	143±25	15±1,7	392±20
3	117±1	13±1,2	374±25
5	127±17	14±0,9	385±30

Как следует из данных таблицы 18, при введении в дисперсию всех исследованных полиэлектролитов наблюдается снижение разрывной деформации

материала, наиболее значительное для образцов с полиэлектролитом ПГМГ-ГХ; с другой стороны, образцы с ПГМГ-ГХ наиболее близки к исходному материалу по значениям модуля упругости и предела прочности (при введении в дисперсию МГГХ/ДАДМАХ и ПДАДМАХ значения модуля упругости уменьшаются).

Исследованные полиэлектролиты в концентрациях до 5 % (по отношению к сухому остатку дисперсии) мало влияют на вязкость и седиментационную устойчивость дисперсии «Акрилан 101». Наилучшие адгезия и класс покрытия обеспечиваются при концентрации полиэлектролитов в дисперсии 1...3 % мас. При сравнении механических свойств пленок стирол-акрилового сополимера, содержащих различные полиэлектролиты, установлено: свойства образцов, содержащих ПГМГ-ГХ, наиболее близки к свойствам исходного материала.

В результате влагопоглощения покрытие может пластифицироваться, увеличивается эластичность пленки, и снижается механическая прочность, и адгезия к подложке. Водопоглощение пленок также влияет на их паропроницаемость. Низкое влагопоглощение покрытия предотвращает проникновение воды в подложку. Результаты измерений влагопоглощения свободной пленки во влажной атмосфере и твердости покрытий «по стеклу» представлены в табл. 19. В результате влагопоглощения покрытие может пластифицироваться, увеличивается эластичность пленки, и снижается механическая прочность, и адгезия к подложке. Водопоглощение пленок также влияет на их паропроницаемость. Низкое влагопоглощение покрытия предотвращает проникновение воды в подложку. Результаты измерений влагопоглощения свободной пленки во влажной атмосфере и твердости покрытий «по стеклу» представлены в таблице 18.

Добавление в краску ПДАДМАХ и ПГМГ-ГХ приводит к значительному повышению влагопоглощения покрытия, что связано с высокой гидрофильностью этих добавок. Введение в материал сополимера МГГХ/ДАДМАХ и стандартного биоцида 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.

Таблица 19 – Влияние введения полиэлектролитов на влагопоглощение и твердость покрытий ВД-АК 201 [190]

Биоцид	Концентрация, % масс.	Влагопоглощение, %	Экстракция вещества из пленки после 7 дней сушки/ н.у., %	Твердость, усл. ед.
Нет	—	15,2	3	0,33
Preventol D6	0,5	13,1	5,1	0,34
ПГМГ-ГХ	0,5	33,9	2,6	0,32
	0,7	31,4	2,9	0,34
	0,9	32,3	3,4	0,39
	1,2	33,5	1,7	0,44
	1,5	31,5	2,8	0,49
ПДАДМАХ	0,5	33,7	3,5	0,36
	0,7	38,3	4,7	0,34
	0,9	38,8	3,5	0,38
	1,2	47,2	3,5	0,38
	1,5	34,9	3	0,43
МГГХ/ ДАДМАХ	0,5	16,7	3,3	0,43
	0,7	17,0	2,9	0,44
	0,9	13,7	3,8	0,44
	1,2	15,7	2,25	0,44
	1,5	16,3	2,1	0,50

Твердость покрытий повышается при увеличении концентрации всех исследуемых добавок, что может быть связано с улучшением распределения частиц наполнителей в покрытии при введении добавок, содержащих в структуре макромолекул гидрофильные и гидрофобные участки и поэтому обладающих определенной поверхностной активностью [190].

Измерения блеска покрытий проведены при углах 20°, 60°, 85°. В таблице 20 представлены результаты определения значения блеска водных ЛКМ с различными концентрациями биоцидных добавок.

Таблица 20 – Влияние введения полиэлектролитов на степень блеска покрытий ВДАК 201

Биоцид	Концентрация	Степень блеска, %		
		20°	60°	80°
ХОЛОСТОЙ	-	1,1	1,6	1,2
Preventol D6	0,5	1,2	1,8	1,3
ПГМГ-ГХ	0,5	1,2	1,7	0,7
	0,7	1,0	1,5	0,8
	0,9	0,8	1,4	0,7
	1,2	0,8	1,4	0,8
	1,5	1	1,5	0,8
ПДАДМАХ	0,5	1,3	1,9	1,7
	0,7	1,2	1,8	1,6
	0,9	1,2	1,7	1,5
	1,2	1,1	1,5	1,7
	1,5	1,2	1,6	0,9
МГГХ/ ДАДМАХ	0,5	1	1,5	0,9
	0,7	1	1,5	1,1
	0,9	1,2	1,8	1,1
	1,2	0,9	1,6	1,3
	1,5	1,2	1,7	1,2

Установлено, что значения блеска покрытия мало зависят от вида и количества вводимых биоцидов: все измеренные значения блеска (при 20° – 0,8...1,3, при 60° – 1,4...1,9, при 85° – 0,7...1,7) находятся в диапазоне от 0,5 до 1,8, что соответствует глубоко матовым покрытиям.

В соответствии с ГОСТ 31093 2003 [192] покрытия классифицируются по степени блеска следующим образом:

- высокоглянцевые, более 59%
- глянцевые, от 50% до 59%
- полуглянцевые, от 37% до 49%
- полуматовые, от 20% до 36%

- матовые, от 4% до 19%
- глубокоматовые, не более 3%.

Адгезию ЛКП определяли методом решетчатых надрезов с визуальной оценкой состояния покрытия по четырехбалльной системе. Независимо от концентрации биоцидов адгезия всех покрытий составила 1–2 балла (таблица 21).
Таблица 21 – Влияние введения полиэлектролитов на адгезию покрытия покрытий ВД-АК 201 к подложке

Добавка	Баллы					
	Концентрация полиэлектролита, % мас					
	0	0,5	0,7	0,9	1,2	1,5
Холостой	2					
Preventol D6		2				
ПГМГ-ГХ		2	2	1	1	1
ПДАДМАХ		2	2	2	1	1
МГГХ/ДАДМАХ		1	2	1	1	2

Таким образом, 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 [190].

3.2.5 Свойства ЛКМ и покрытий на основе дисперсии

Acronal®S 790 +КБД 70/30

Изучено влияние содержания КБД 70/30 на вязкость композиций. На рисунке 15 приведены значения вязкости полученных составов сразу после смешения и и через 14 суток.

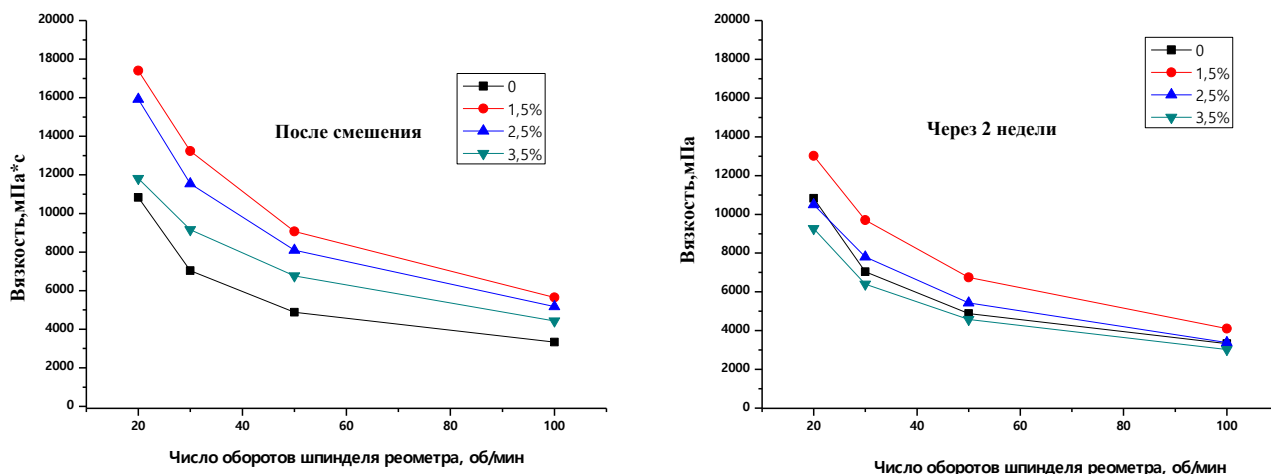


Рисунок 15 – Динамическая вязкость по Брукфильду, дисперсии сополимера стирола с акрилом Acronal®S 790 (BASF) в зависимости от содержания комплексного наполнителя после смешения и через 14 суток.

Реометр Брукфильда, шпиндель №64

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.

Определена паропроницаемости покрытий дисперсии сополимера стирола с акрилом Acronal®S 790 (BASF) (таблица 22).

Таблица 22 – Паропроницаемость покрытий дисперсии сополимера стирола с акрилом Acronal®S 790 (BASF)

Состав		Паропроницаемость, г/м ² ·час, через час		
		2	3	24
контроль		5,5	4,3	2,8
КБД70/30, % масс.	1,5	3,3	3,7	2,4
	2,5	4,9	4,5	2,5
	3,5	3,8	4,2	2,6

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

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.

3.3. Влияние гуанидинсодержащих биоцидных добавок в водную дисперсию ПВА (ДФ 51/10С) производства ООО «АРИОН ГРУПП» ГОСТ 18992–80 и водно-дисперсионные краски ВД-ВА-251 (ТУ 2316-020-05015319–98) на её основе

3.3.1. Влияние биоцидных катионных полиэлектролитов на свойства ЛКМ и покрытий композиций на основе дисперсии ПВА

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). В результате были получены количественная оценка роста суспензионной культуры в присутствии покрытий и качественная оценка роста биопленки на поверхности образца. Количественным критерием подавления роста планктонной (суспензионной) культуры микроорганизмов было изменение оптической плотности культуры OD_{540} ; для качественной оценки образования биопленки образцы окрашивали МТТ, экстрагировали диметилсульфоксидом и определяли оптическую плотность экстрактов OD_{590} (образцам без биопленки соответствовали значения $OD_{590} < 0.15$, образцам с биопленкой – значения $OD_{590} > 0.50$). Опыт повторяли три раза [5].

В качестве примера данные OD_{540} для одного из опытов представлены на рисунке 16 (значения OD_{540} – средние по трем-пяти измерениям).

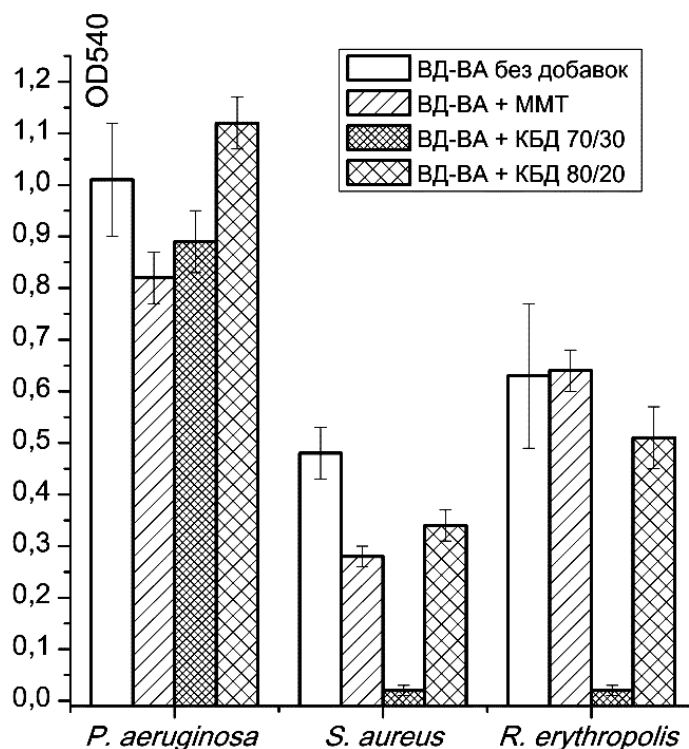


Рисунок 16 – Результаты измерений оптической плотности OD₅₄₀ культур микроорганизмов *P. aeruginosa* PAO1, *S. aureus* 209P, *R. erythropolis* 367-6 после культивирования в присутствии образцов покрытий

В таблице 23 сведены обобщенные данные (в относительных единицах) по трем опытам: количественная оценка роста суспензионной культуры микроорганизмов при культивировании в присутствии образцов покрытий (соотношение значений оптической плотности культуры OD₅₄₀ для исследуемого образца и для контрольного образца без добавок), а также качественная оценка наличия (+) или отсутствия (–) биопленки на поверхности образца.

По результатам испытаний установлено, что в присутствии пластин с покрытием на основе ПВА с добавкой КБД 70/30 полностью или почти полностью подавляется рост суспензионных культур грамположительных бактерий *S. aureus* 209P и *R. erythropolis* 367-6, что, по-видимому, свидетельствует о переходе небольшой части ПГМГ-ГХ с поверхности покрытия в объем раствора. В присутствии покрытий с добавкой КБД 80/20 (в которой содержание биоцидного

компонента меньше по сравнению с КБД 70/30) рост планктонных культур грамположительных бактерий незначительно ингибируется (оптическая плотность культур уменьшается на ~30 % по сравнению с их ростом в присутствии контрольных образцов без биоцида) [5].

Таблица 23 – Результаты оценки роста микроорганизмов (суспензионной культуры и биопленки) при испытаниях покрытий на основе краски ВД-ВА без биоцидных добавок (контроль) и с различными добавками

Образец краски	Суспензионная культура ($OD/OD_{\text{контроль}} \cdot 100 \%$)	Биопленка (+/-)
<i>P. aeruginosa</i> PAO1		
Без добавок	100	+
+ ММТ	95±10	+
+ КБД 70/30	70±15	+
+ КБД 80/20	100±15	+
<i>S. aureus</i> 209P		
без добавок	100	+
+ ММТ	75±20	+
+ КБД 70/30	2±2	—
+ КБД 80/20	70±10	+
<i>R. erythropolis</i> 367-6		
без добавок	100	+
+ ММТ	90±15	+
+ КБД 70/30	7±5	—
+ КБД 80/20	65±15	+

Грамотрицательные бактерии *P. aeruginosa* PAO1 по литературным данным в целом более устойчивы к действию большинства биоцидов, для *P. Aeruginosa* характерна множественная лекарственная устойчивость [195, 196].

Ряд биоцидов в низких концентрациях могут индуцировать образование биопленок *P. aeruginosa* [197]. По результатам проведенных испытаний даже в присутствии покрытий с КБД 70/30 наблюдается лишь сравнительно небольшое уменьшение оптической плотности планктонной культуры *P. aeruginosa* (по сравнению с культурой, выращенной в присутствии покрытия без биоцида), а добавка КБД 80/20 (с меньшим количеством биоцидного компонента) на рост культуры *P. aeruginosa* PAO1 практически не влияет.

В зависимости от функционального назначения покрытия переход части ПГМГ-ГХ с поверхности материала в раствор может быть благоприятным обстоятельством (повышение эффективности биоцидного действия) или нежелательным фактором (снижение продолжительности защитного действия и возможное влияние на окружающую среду, например при попадании материала в сточные воды, подлежащие биологической очистке). 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) [5].

Качественные оценки роста биопленок микроорганизмов на исследуемых покрытиях согласуются с данными по подавлению роста планктонных культур. Рост биопленок *S. aureus* 209Р и *R. erythropolis* 367-6 практически полностью подавляется в присутствии добавки КБД 70/30, тогда как добавка КБД 80/20 на

образование биопленок грамположительных бактерий существенно не влияет. Применение исследуемых добавок не влияет на рост биопленок *P. aeruginosa* PAO1.

Таким образом, полученными результатами подтверждена эффективность исследуемых комплексных биоцидных добавок (в составе покрытий на основе ПВА) по отношению к грамположительным бактериям. В связи с недостаточной эффективностью добавок в условиях воздействия грамотрицательных бактерий *P. aeruginosa* PAO1 более ресурсоемкие испытания биостойкости покрытий, например по ISO 22196:2007, не проводились. Тем не менее, полученными результатами подтверждается возможность и перспективность применения алюмосиликатов как носителей для введения в водно-дисперсионные материалы функциональных добавок – полиэлектролитов (в том числе биоцидных гуанидиновых соединений), применение которых без носителей затруднительно [5].

3.3.2. Влияние катионных полиэлектролитов на свойства дисперсии ПВА

Получение полимер-неорганического композиционного материала производится методом смешения в растворе. В колбу, имеющую объём 250 мл, вносили рассчитанное количество поливинилацетатной дисперсии. Затем, согласно расчётам, добавляли определённое количество водной дисперсии натриевого монтмориллонита, приливали дистиллированную воду. В колбу помещается мешалка, запускается электродвигатель, и производится совмещение поливинилацетатной дисперсии и глины. Скорость вращения мешалки составляет 400 об/мин, время перемешивания – 20 мин. Совмещение проводится при комнатной температуре.

3.3.2.1. Структура композитных плёнок дисперсии ПВА

Для оценки взаимодействия комплексных биоцидных добавок с поливинилацетатом проведен рентгеноструктурный анализ композитных пленок,

полученных высушиванием 20 %-ной дисперсии ПВА с добавками. Испытывались композитные пленки без пигментов и наполнителей, так как наложение на дифрактограммах большого числа пиков от различных минеральных компонентов покрытия значительно осложняет интерпретацию результатов. Дифрактограммы полимерных представлены на рисунке 17 [5].

Интенсивность всех базальных рефлексов на дифрактограммах композитов с глинами достаточно низкая (2,5–3,5 %), что по-видимому связано как с невысокой концентрацией добавок в покрытии, так и в малой степени упорядоченности частиц в покрытии. дифрактограмме покрытия с природным ММТ наблюдается выраженный пик – базальный рефлекс монтмориллонита, положение максимума которого соответствует межплоскостному расстоянию 2,4 нм. Это значительно больше межплоскостного расстояния порошка натриевого ММТ на (~1,0-1,2 нм) и свидетельствует об интеркаляции в монтмориллонит компонентов дисперсии ПВА (непосредственно полимера – поливинилацетата, а также стабилизатора – поливинилового спирта и пластификатора – дибутилфталата).

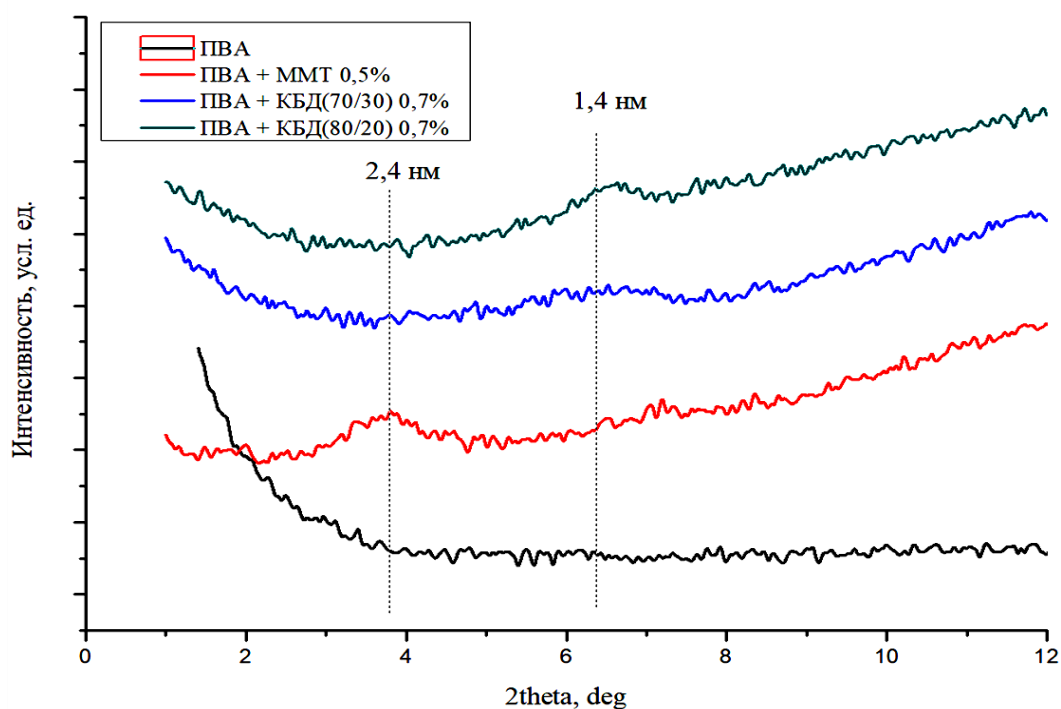


Рисунок 17 – Дифрактограммы полимерных пленок на основе ПВА без наполнителей с добавкой природного ММТ (для сравнения) и с КБД

Полученные результаты качественно соответствуют результатам работы [193], в которой близкие межплоскостные расстояния сообщаются для пленок ПВА с 3-4 % натриевого ММТ.

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 и образования упорядоченных структур «ПВА – КБД». Однако низкая интенсивность и большая ширина пиков косвенно свидетельствует о частичной разориентации и, возможно, эксфолиации частиц КБД при совмещении добавки с дисперсией полвинилацетата [5].

3.3.2.2. Определение стабильности водной дисперсии ПВА

Потенциальной проблемой при использовании гуанидиновых полимеров (поликатионов) в водных красках является возможность нарушения стабильности дисперсии в присутствии полиэлектролита. Осаждение при разбавлении является одной из стандартных характеристик для оценки стабильности водной дисперсии ПВА. Данное испытание весьма важно, так как в ряде случаев ММТ и полигуанидин могут вызывать нарушение агрегативной устойчивости многокомпонентных коллоидных систем.

Были приготовлены композиции на основе водной дисперсии ПВА (20%) по следующим рецептурам (таблица 24).

Таблица 24 – Количество добавок (процент от дисперсии ПВА (20%))

Название добавки	Содержание добавки в дисперсии ПВА (20%), %		
ММТ	0,5	1	2
ПГМГ	0,2	0,4	0,8
КБД (70/30)	0,7	1,4	2,8
КБД (80/20)	0,7	1,4	–

Дисперсия ПВА с добавкой КБД (80/20) + Ethoquad ввиду малого количества данной добавки не испытывалась.

В результате длительного исследования осаждения при разбавлении были получены следующие результаты (таблица 25):

Таблица 25 – Устойчивость непигментированных дисперсий ПВА

Состав образца	Содержание добавки, %	Время осаждения, сутки			
		1	3	7	10
ПВА (20%)	–	3,72	24,56	56,25	69,34
ПВА (20%) + ММТ	0,5	1,91	3,18	7,01	10,83
	1	Не расслаивается			
	2	Коагуляция			
ПВА + ПГМГ	0,2	3,9	7,32	20,98	37,07
	0,4	2,4	5,2	11,2	24,8
	0,8	2,75	5,9	16,9	28,63
ПВА + КБД (70/30)	0,7	3,45	5,91	13,3	32,02
	1,4	2,37	5,93	14,62	17
	2,8	2	4	12	20
ПВА (20%) + КБД (80/20)	0,7	2,48	5,94	17,82	28,71
	1,4	2,94	4,9	22,55	37,25

Согласно требованиям ГОСТ 18992–80 осаждение при разбавлении 20 %-ной водной дисперсии ПВА не должно превышать 5 % в течение 1 сут. Из данных таблицы очевидно, что введение КБД и свободного ПГМГ-ГХ мало влияет на значения осаждения дисперсии, которые остаются в регламентированных пределах, 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 стабильность образцов, содержащих КБД и ПГМГ-ГХ, остается выше, чем стабильность исходной дисперсии. При введении ММТ увеличивается вязкость дисперсии и формируется трехмерная сетка частиц дисперсии, что уменьшает степень расслоения. При введении значительного количества ММТ (2% мас. и более) дисперсия разрушается.

Присутствие полиэлектролитов в полимерном покрытии может приводить к разрушению покрытия в водной среде, поэтому необходимо было оценить влияние исследуемых добавок на водостойкость пленки поливинилацетата. Для этого дисперсии ПВА с биоцидными добавками (без пигментов и наполнителей) были нанесены на стеклянные пластины, которые после высушивания покрытий были погружены на сутки в дистиллированную воду. По истечении суток визуальный контроль состояния покрытий показал, что покрытия с ММТ и КБД не уступают по водостойкости покрытию на основе ПВА без добавок. Покрытие со свободным ПГМГ-ГХ разрушилось (водостойкость неудовлетворительная), поэтому составы с ПГМГ-ГХ без минерального носителя в дальнейших экспериментах не использовались [5].

3.3.2.3. Влияние добавок на водостойкость покрытий на основе дисперсии ПВА

Стеклянные пластины с образцами покрытий, содержащих ММТ, ПГМГ-ГХ, КБД, а также дисперсия ПВА без наполнителей были погружены на сутки в дистиллированную воду. По истечении суток был произведен визуальный контроль состояния покрытий и установлено, что водостойкость составов с ММТ и КБД обладают удовлетворительной водостойкостью, сравнимой с водостойкостью состава без наполнителей. Состав с ПГМГ-ГХ же обладает гораздо более низкой водостойкостью, чем покрытия из чистого ПВА [5].

3.3.2.4. Влияние добавок на реологические характеристики дисперсии ПВА

Для сравнительной оценки влияния КБД и ММТ на реологические свойства водных дисперсий ПВА измерения были проведены на непигментированных дисперсиях (чтобы исключить влияние загустителей и других функциональных добавок в рецептуре краски на результаты сравнения).

Измерения были проведены на реометре RM-200 PLUS. кривые течения и кривые вязкости образцов, которые приведены на рисунках 18 – 25.

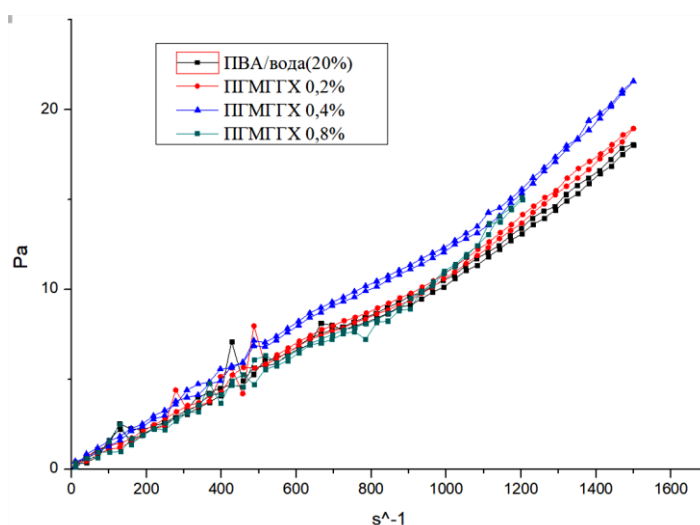


Рисунок 18 – Кривые течения составов с ПГМГ ГХ

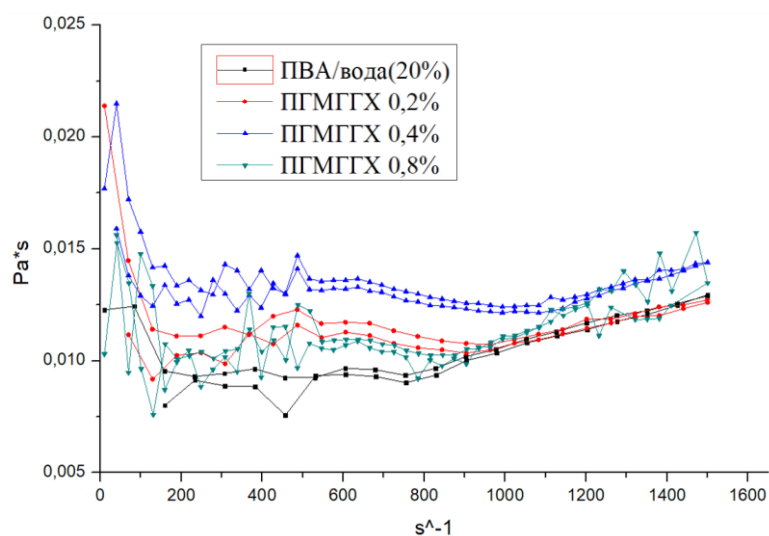


Рисунок 19 – Кривые вязкости составов с ПГМГ ГХ

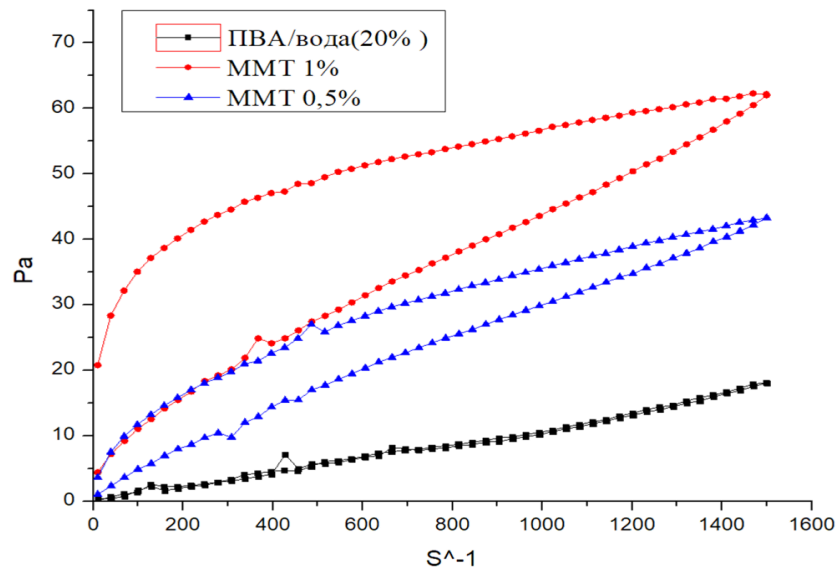


Рисунок 20 – Кривые течения составов с ММТ

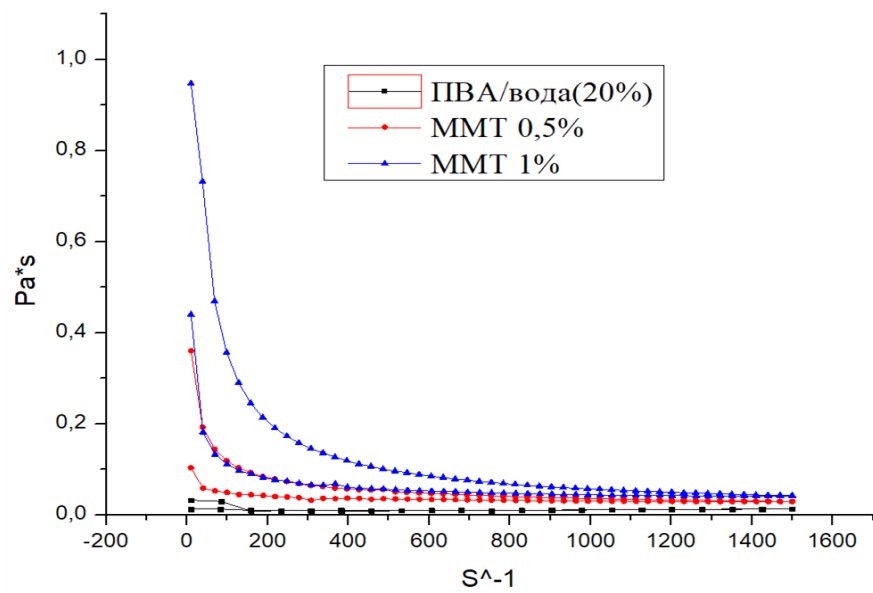


Рисунок 21 – Кривые течения составов с ММТ

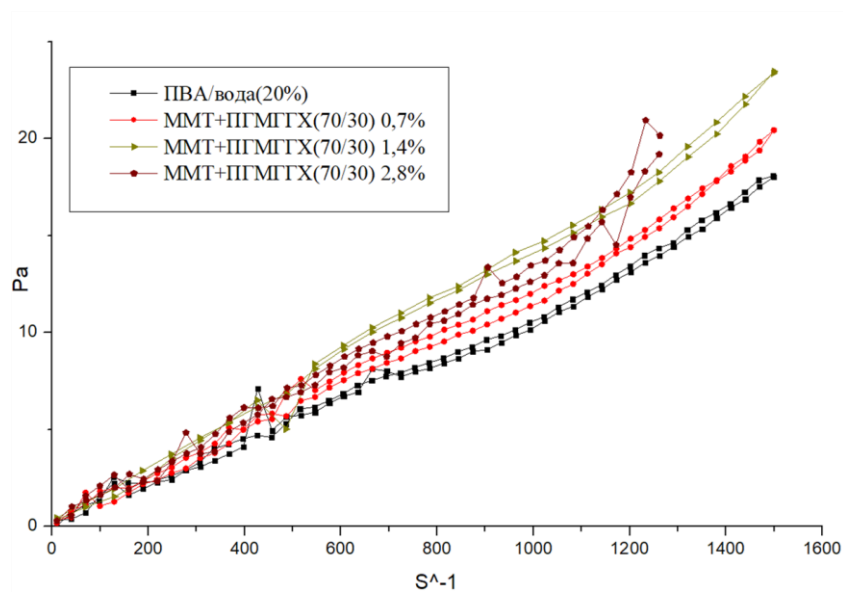


Рисунок 22 – Кривые течения составов с КБД (ММТ+ПГМГ 70/30)

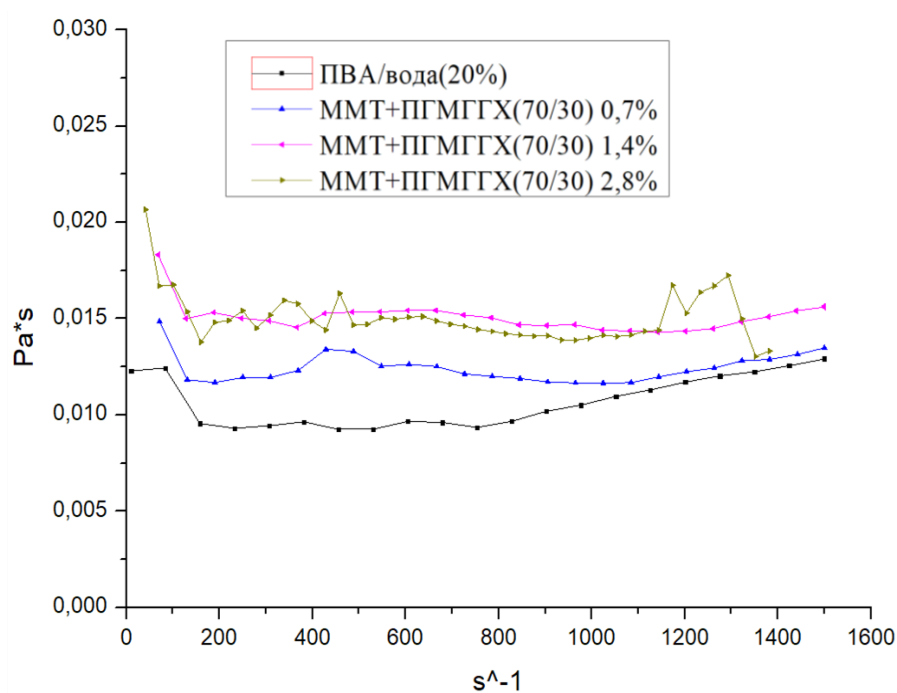


Рисунок 23 – Кривые течения составов с КБД (ММТ+ПГМГ 70/30)

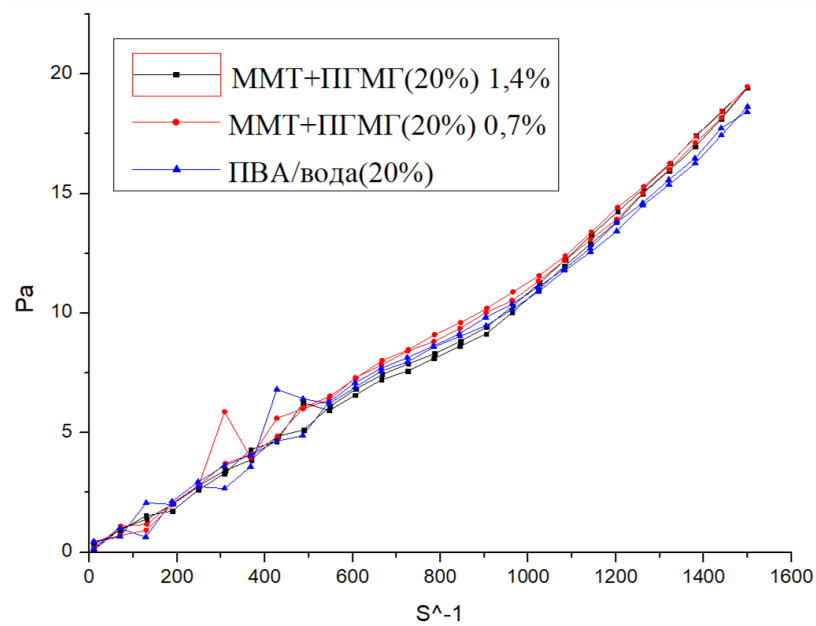


Рисунок 24 – Кривые течения составов с КБД (ММТ+ПГМГ 80/20)

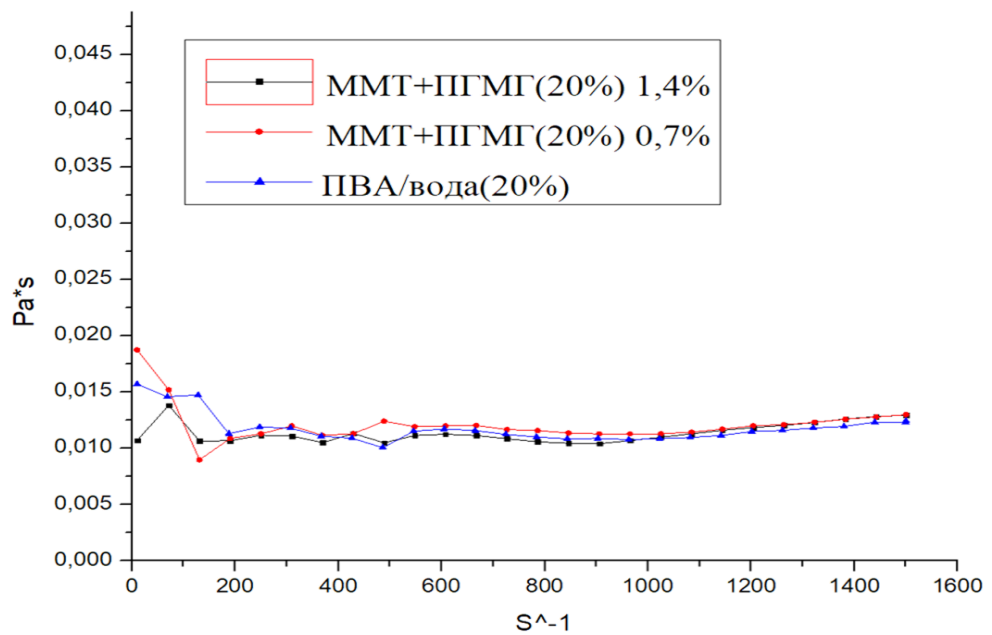


Рисунок 25 – Кривые течения составов с КБД (ММТ+ПГМГ 80/20)

Существенное влияние на реологические характеристики дисперсии оказывает только ММТ, добавление которого значительно увеличивает вязкость дисперсии и придает ей тиксотропные свойства (появляется гистерезис между прямой и обратной кривыми течения); при содержании ММТ 1 % (и более) на

кривой течения наблюдается предел текучести, что обусловлено структурообразованием в дисперсии ММТ и формированием трехмерной сетки из частиц ММТ и глобул ПВА. Такие свойства наполненных ММТ дисперсий обусловлены структурами, которые образует монтмориллонит в водных средах (пункт 1.3.3.3 литературного обзора)

КБД в связи с наличием на частицах адсорбционных слоев поликатионов-флокулянтов набухает в воде значительно меньше, чем ММТ и, по-видимому, не образует в дисперсии трехмерных структур, поэтому кривые течения дисперсий с КБД практически совпадают с кривыми течения ненаполненной дисперсии, причем содержание ПГМГ-ГХ в КБД (20 или 30 % мас.) мало влияет на реологические свойства дисперсии. КБД незначительно влияет на вязкость композиции, т.к. является наполнителем, и закономерно увеличивает вязкость среды при увеличении концентрации. Это позволит при применении подобных органоминеральных комплексов регулировать биоцидные или другие свойства водно-дисперсионного материала без необходимости компенсации изменения его реологических характеристик [5].

Наливом на стекло и визуальным контролем емкостей с дисперсиями, наполненными КБД 70/30 и КБД 80/20, было установлено, что набухание в воде глины с меньшим содержанием ПГМГ (КБД 80/20) проходит лучше и число агрегатов существенно меньше, однако пространственных структур эта добавка также не образует.

3.3.3. Получение и исследование водно-дисперсионных красок на основе ПВА с комплексными биоцидными добавками

В связи с успешным получением стабильной водной дисперсии ПВА с КБД на следующем этапе работы были получены водно-дисперсионные краски с комплексными добавками (на базе стандартной рецептуры краски ВД-ВА-251) и определены их свойства [5].

При приготовлении образцов лакокрасочных материалов не было выявлено влияния добавок ММТ и КБД на степень перетира красок, которая составила ~50 мкм (что приемлемо для красок строительного назначения).

Значения сухого остатка полученных красок близки и составили 53...55 % мас., рН 8.5...9.0, укрывистость сухой пленки – не более 130 г/м², что удовлетворяет требованиям ТУ 2316-020-05015319–98.

Результаты испытаний эксплуатационных характеристик покрытий сведены в таблице 26.

Таблица 26 – Характеристики лакокрасочных покрытий с добавками

Состав краски на основе ВД-ВА-251	Водопоглощение, % мас.	Твердость, усл. ед.	Паропроницаемость, г/(м ² ·сут)
Без добавок	31 %	0.26	>150 (высокая)
+ 1.0 % ММТ	29 %	0.27	
+ 1.4 % КБД 70/30	38 %	0.26	
+ 1.4 % КБД 80/20	29 %	0.24	

Водопоглощение покрытий с добавками КБД 80/20 и ММТ не выше водопоглощения покрытия без добавок, несмотря на высокую гидрофильность компонентов КБД – алюмосиликата и полигуанидина. Это может быть связано с адсорбцией полимера на поверхности КБД (как следствие – с уменьшением свободного объема полимера вблизи алюмосиликатной поверхности) и согласуется с результатами работы [198]. Водопоглощение покрытия с добавкой КБД 70/30 несколько больше (это может быть обусловлено более высоким содержанием ПГМГ, часть которого образует слабо связанную с алюмосиликатной поверхностью кристаллическую фазу), однако увеличение водопоглощения сравнительно небольшое (от 31 до 38 %). Во всех случаях не наблюдалось разрушения или отслаивания покрытия в ходе испытаний (в течение 24 ч), т.е. применение монтмориллонита в качестве носителя для гуанидиновых

поликатионов позволяет нивелировать возможное негативное влияние ПГМГ-ГХ на водостойкость покрытия на основе ПВА.

Существенного влияния добавок на твердость покрытий и на паропроницаемость пленок покрытия не выявлено, что, по-видимому, связано с высоким содержанием в покрытии пигментов и наполнителей (65 % об.). При высокой степени наполнения пигментированные покрытия содержат поры, влияющие на повышение паропроницаемости; введение слоистых наноразмерных наполнителей снижает проницаемость полимерной фазы (даже при малом содержании пластинчатых частиц [194], однако не должно оказывать существенного влияния на проникновение газов и паров через поры [5].

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 грибков. 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, содержащие 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 СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Acronal TS790	—	стирол-акриловая дисперсия
BASF	—	синергетическая водная композиция изотиазолинов и гликоля/формальдегида (тарный консервант)
Preventol D6	—	гликоля/формальдегида (тарный консервант)
Акрилан 101	—	водная анионная дисперсия сополимера бутилового эфира акриловой кислоты и стирола
ДМСО	—	диметилсульфоксид
ДЭС	—	двойной электрический слой
КБД	—	комплексная биоцидная добавка
ЛКМ	—	лакокрасочные материалы
ЛКП	—	лакокрасочные покрытия
ЛОС	—	летучие органические соединения
МГТХ/ДАДМАХ	—	сополимер метакрилоилгуанидина и полидиметилдиаллиламмоний хлорида
ММА	—	метилметакрилат
ММТ	—	монтмориллонит
ПАВ	—	поверхностно-активные вещество
ПВА	—	дисперсия поливинилацетатная
ПДАДМАХ	—	полидиметилдиаллиламмоний хлорид
ПЭ	—	полиэтилен
ПГМГ	—	полигексаметиленгуанидин
ПГМГ-ГХ	—	полигексаметиленгуанидин гидрохлорид
РСА	—	рентгеноструктурный анализ
РФА	—	рентгенофлуоресцентный элементный анализ
ТГА	—	термогравиметрический анализ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. О.Н.Сахно, О.Г.Селиванов., В.Ю.Чухланов. Биологическая устойчивость полимерных материалов/ Под общ. ред. проф. Т.А. Трифионовой; Владим. гос. ун-т. им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир, 2014. – 64 с.
2. Arreche R. Green biocides to control biodeterioration in materials science and the example of preserving World Heritage Monuments/ R. Arrech, P. Vazquez // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 2020. 359 с.
3. Копылова, Т.И. Оценка стойкости водно-дисперсионных красок по отношению к плесневым грибам рода *Aspergillus* / Т.И.Копылова, С.Г. Гузий, И.К. Божелко, А.А. Коновалова, Е.Н. Сабадаха // Труды БГТУ. Сер. 1, Лесное хозяйство, природопользование и переработка возобновляемых ресурсов. – 2022. – № 1 (252). – С. 208–216.
4. Пехташев, Е.Л. Биоповреждения и защита синтетических полимерных материалов / Е.Л. Пехташев, А.Н. Неверов, Г.Е. Заиков, О.В. Стоянов, С.Н. Русанова // Вестник Казанского технологического университета. 2012, с.166 -173.
5. Герасин, В.А. Возможности применения гуанидинсодержащих органоминеральных комплексов в качестве биоцидных функциональных добавок для водно-дисперсионных полимерных материалов / В.А. Герасин, М.В. Журина, К. К. Нтоо Муат [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2023. – № 5. – С. 372–383.
6. Gillatt, J. The Biodeterioration of Polymer Emulsions and its Prevention with Biocides / J. Gillatt // International Biodeterioration. – 1990. – V. 26. – P. 205–216. – DOI: 10.1016/0265-3036(90)90060-k.
7. Paz-Villarraga, C.A. Biocides in antifouling paint formulations currently registered for use / C.A. Paz-Villarraga, Í.B. Castro, G. Fillmann // Environmental Science and Pollution Research. – 2022. – V. 29. – P. 30090–30101.
8. Holtz, R.D. Nanostructured silver vanadate as a promising antibacterial additive to water-based paints / R.D. Holtz, B.A. Lima, A.G. Souza Filho, M. Brocchi,

O.L. Alves // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. – 2012. – V. 8, № 6. – P. 935–940.

9. Marontate, J.L.A. *Synthetic Media and Modern Painting: A Case Study in the Sociology of Innovation* / J.L.A. Marontate. – Montreal: University of Montreal, 1996. – (Unpublished doctoral dissertation).

10. Елисеева, В.И. *Полимерные дисперсии* / В.И. Елисеева. – М.: Химия, 1980. – 296 с.

11. Malkin, A.Ya. *Russ. Chem. Rev.* 84 (8) 803–825 (2015) / A.Ya. Malkin, V.G. Kulichikhin // *Успехи химии*. – 2015. – Т.84, №8. – С. 803–825.

12. Pickering, S.U. *Emulsions* / S.U. Pickering // *J. Chem. Soc.* – 1907. – Vol. 91. – P. 2001–2002.

13. Щукин, Е.Д. *Коллоидная химия* / Е.Д.Щукин, А.В.Перцов, Е.А.Амелина. – 4-е изд., испр. – М.: Высш. школа, 2006. – 444 с.

14. Farr, R.S. *Close packing density of polydisperse hard spheres* / R.S. Farr, R.D. Groot // *J. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 131. – P. 244104.

15. Foudazi, R. *Effect of interdroplet interaction on elasticity of highly concentrated emulsions* / R. Foudazi, I. Masalova, A.Ya. Malkin // *Appl. Rheol.* – 2011. – Vol. 21. – P. 25326. DOI: 10.3933/ApplRheol-21-25326.

16. Foudazi, R. *The rheology of binary mixtures of highly concentrated emulsions: Effect of droplet size ratio* / R. Foudazi, I. Masalova, A.Ya. Malkin // *J. Rheol.* – 2012. – Vol. 56. – P. 1299. DOI: 10.1122/1.4736556.

17. Sajjadi, S. *Phase inversion in p-xylene/water emulsions with the non-ionic surfactant pair sorbitan monolaurate/polyoxyethylene sorbitan monolaurate (Span 20/Tween 20)* / S. Sajjadi, M. Zerfa, B. W. Brooks // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2003. – Vol. 218, No. 1-3. – P. 241-254. – DOI 10.1016/S0927-7757(02)00596-4.

18. Bouchama, F. *On the mechanism of catastrophic phase inversion in emulsions* / F. Bouchama, G.A.van Aken, A.J.E. Autin, G.J.M. Koper // *Colloids Surf. A*. – 2003. – Vol. 231. – P. 11–17.

19. Tadros, Th.F. Rheology of Dispersions / Th.F. Tadros. – Wiley-VCH, 2010. – 216 p.
20. Шерман, Ф. Эмульсии / Ф.Шерман. – М.: Мир, 1972. – 448 с.
21. Tadros, Th.F. Emulsion Science and Technology / Th.F. Tadros. – Wiley-VCH, 2009. – 344 p.
22. Tadros, Th.F. Applied Surfactants: Principles and Applications / Th.F. Tadros. – Wiley-VCH, 2005. – 634 p.
23. Дринберг, С.А. Органодисперсионные лакокрасочные материалы / С.А.Дринберг, В.В.Верхоланцев. – М.: Химия, 1978. – С. 141.
24. Zubov, P.I. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий / под ред. П.И.Зубова. – М.: Наука, 1966. – 192 с.
25. Кузьмичев, В.И. Водорастворимые пленкообразователи и ЛКМ / В.И.Кузьмичев, Р.К.Абрамян, М.П.Чагин. – М.: Химия, 1986. – 152 с.
26. Wicks, Z. Organic Coatings – Science and Technology / Z. Wicks, F. Jones, S. Pappas. – Wiley, 1992.
27. Аверко-Антонович, И.Ю. Синтетические латексы / И.Ю.Аверко-Антонович. – М.: Альфа-М, 2005. – 678 с.
28. Lovell, P. Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers / P. Lovell, M. El-Aasser. – Wiley, 1997. – 801 p.
29. Van Herk, A. Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation / A. Van Herk (ed.). – Wiley, 2013. – 347 p.
30. ГОСТ 10564-75. Латекс синтетический СКС-65ГП. Технические условия. – 1976-07-01.
31. Foster, A.B. Control of adhesive properties... / A.B. Foster, P.A. Lovell, M.A. Rabjohns // Polymer. – 2009. – Vol. 50. – P. 1654–1670.
32. Mu, Y. Layer-by-Layer Synthesis of Multilayer Core-Shell Latex... / Y. Mu, Q. Eng, X. Li, Y. Guan, S. Zhang, X.Li // Langmuir. – 2011. – Vol. 27, № 8. – P. 4968–4978.

33. Chiantore, O. Characterization and Aging of Commercial Acrylic Resins / O. Chiantore // J. Polym. Anal. Charact. – 1996. – Vol. 2, № 4. – P. 395–408.
34. Guyot, A. Hybrid polymer latexes / A. Guyot, K. Landfester, F.J. Schork, C. Wang // Prog. Polym. Sci. – 2007. – Vol. 32, № 12. – P. 1439–1461.
35. Duan, M. Synthesis of poly(acrylate-styrene) / M. Duan, T. Qiu, C.C. Huang, G. Xu, L. Guo, X.Li // Prog. Org. Coat. – 2013. – Vol. 76, №1. – P. 216–223.
36. Nakayama, Y. Polymer blend systems for water-borne paints / Y. Nakayama // Prog. Org. Coat. – 1998. – Vol. 33, №2. – P. 108–116.
37. Eastman, P. Characterization of Acrylics at Rohm and Haas / P. Eastman // In: Extended Abstracts, IRUG Conf. – 2002. – P. 88–89.
38. Golden, M. Basic Paint Research and Development / M. Golden // In: Extended Abstracts, IRUG Conf. – 2002. – P. 84–86.
39. Golden, M. The Conservation of Acrylic Dispersion Paintings / M. Golden, J. Hayes, E. Jablonski // Paintings Specialty Group Postprints. – 2001. – P. 47–51.
40. Learner, T. A Review of Synthetic Binding Media / T. Learner // The Conservator. – 2000. – № 24. – P. 96–103.
41. Stringari, C. The Identification of Acrylic Emulsion Paint Media / C. Stringari, E. Pratt // In: Grattan D. (ed.), Saving the Twentieth Century. – Ottawa: Canadian Cons. Inst., 1993. – P. 411–440.
42. Лялюшко, С.М. Добавки для модификации ЛКМ / С.М.Лялюшко. – М.: НИИТЭхим, 1987. – 48 с.
43. Wicks, Z. Organic Coatings – Science and Technology / Z. Wicks, F. Jones, S. Pappas. – Wiley, 1992.
44. Il'ichev, V.D. Ekologicheskiye osnovy zashchity ot biopovrezhdeniy / V.D. Il'ichev, B.V. Bocharov, M.V. Gorlenko. – М.: Наука, 1985. – 264 с.
45. Anisimov, A.A. Biokhimicheskiye aspekty zashchity materialov / A.A. Anisimov // М.: Наука, 1983. – С. 77–95.
46. Химия и технология пленкообразующих веществ: учеб.-метод. пособие / сост: М.Р. Зиганшина, А.В. Сороков. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2018. – 92с.

47. Lobo, L. Coalescence during emulsification / L. Lobo, A. Svereika // J. Colloid Interface Sci. – 2003. – Vol. 261, № 2. – P. 498–507.
48. Flick, E.W. Handbook of Paint Raw Materials / E.W.Flick. – 2nd ed. – Noyes Publ., 1989. – 998 p.
49. Яковлев, А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий / А.Д. Яковлев // учебник для вузов / ХИМИЗДАТ, 2020 — 446 с
50. Типы и преимущества и недостатки загустителей в водоразбавляемых покрытиях [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://ru.sinogracechem.com/blog/types-and-advantages-and-disadvantages-of-thickeners-in-waterborne-coatings_b44 (дата обращения: 23.02.2025).
51. Воюцкий С. С. Физико-химические основы пропитывания и импрегнирования волокнистых материалов дисперсиями полимеров / С.С.Воюцкий // М.: Химия. 336 с.
52. Толмачев И. А. Новые водно-дисперсионные краски/ И. А. Толмачев, В. В. Верхованцев. - Л.: Химия, 1979. - 200 с.
53. Rynders, R. M. Characterization of Particle coalescence in Waterborne Coatings / R. M. Rynders, C. R. Hegedus, A. G. Gilicinski // Journal of Coatings Technology 67. - 1995. - № 845. - P. 59.
54. Bechara. Formulating with polyurethane dispersions / Bechara // European Coatings Journal. - 1998. - № 4. - P. 236.
55. Фермор, Н. А. Синтез латексов и их применение / Н. А. Фермор. - Изд.: Госхимиздат, 1961. - 69 с.
56. Holten, A. J. Solvent and water evaporation from coatings Progress in Organic Coatings / A. J. Holten, C. M. Hansen // V. 11, Issue 3, 1983, Pp. 219-240, [https://doi.org/10.1016/0033-0655\(83\)80008-9](https://doi.org/10.1016/0033-0655(83)80008-9)
57. Erlebacher, J.D. The Effects of Temperature and Relative Humidity on the Mechanical Properties of Modern Painting Materials / J.D. Erlebacher, Brown, M.F. Mecklenburg, C.S. Tumosa // in Proceedings of the Materials Research Society Symposium, 267, 1992, pp. 359-370.

58. Erlebacher, J.D., Brown, Mecklenburg, M.F., Tumosa. C.S., 'The Mechanical Behavior of Artists' Acrylic Paints with Changing Temperature and Relative Humidity', in Postprints, American Institute for Conservation Paintings Specialty Group, Washington, DC, 1992, pp. 35-40

59. Gatenby, S. An Investigation into Cleaning Procedures for Mould Stained Australian Aboriginal Objects Painted with Modern Media / S. Gatenby // in Preprints, 9th Triennial Meeting, Dresden, German Democratic Republic, International Committee of Museums--Committee for Conservation, London, 1990, pp. 157-162

60. Callister, W.D. Materials Science and Engineering: An Introduction / W.D. Callister // John Wiley and Sons, Inc., New York, Toronto, 1997.

61. Feller, R.L. Polymer Emulsions / R.L. Feller, N. Stolow, E.H. Jones // On Picture Varnishes and Their Solvents, National Gallery of Art, Washington, DC, 1985, pp. 218-225.

62. Williams, S. Workshop: The Conservation of Plastics in Museums / S. Williams // Queen's University, Kingston, Ontario, 1999

63. Stinson, S.C. Polymer Chemists Seek Solutions to Museum Restoration Problems / S.C. Stinson // Chemical & Engineering News 72, no. 36, 1994, pp. 28-30

64. Gutoff, E.B. The Drying of Waterborne Coatings / E.B. Gutoff, J.E. Glass // ed., Technology for Waterborne Coatings, American Chemical Society, Washington, DC, 1997, pp. 245-264.

65. Wolbers, R. Varnishing Acrylic Emulsion Paintings / R. Wolbers, W. Samet // compiler, Painting Conservation Catalog, Volume 1: Varnishes and Surface Coatings, American Institute for Conservation, Paintings Specialty Group, Washington, DC, 1998, pp. 273-274.

66. Stringari, C. The Identification and Characterization of Acrylic Emulsion Paint Media / C. Stringari, E. Pratt, D. Grattan // Saving the Twentieth Century: The Conservation of Modern Materials, Canadian Conservation Institute, Ottawa, 1993, pp. 411-440.

67. ГОСТ Р 52020-2003 Материалы лакокрасочные водно-дисперсионные.

68. ГОСТ 9.407-2025 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрyтия лакокрасочные. Методы оценки внешнего вида
69. ГОСТ 33355 - 2015 (ISO 7783:2011) Материалы лакокрасочные. Определение характеристик паропроницаемости. Метод чашки
70. Cassons, D.L. Finishing Wood Exteriors / D.L. Cassons, W.C. Feist // Selection, Application, and Maintenance, United States Department of Agriculture, Forest Service, Agriculture Handbook no. 647, May 1986
71. Becker, R. The Effect of Porosity of Emulsion Paints on Mould Growth / R. Becker, M. Puterman, J. Laks // Durability of Building Materials 3, no. 4, 1986, pp. 369-380.
72. Il'ichev V. D. Ekologicheskiye osnovy zashchity ot biopovrezhdeniy [Ecological basis for protection against bodily harm] / V. D. Il'ichev, B. V. Bocharov, M. V. Gorlenko // Moscow, Nauka Publ., 1985. 264 p
73. Baker, M.T. The Degradation of Plastics: Workshop / M.T. Baker // Annual Meeting of the American Institute for Conservation, Philadelphia, 2000
74. Lobo, L. Svereika, A. Coalescence during emulsification 2. Role of small molecule surfactants / L. Lobo, A. Svereika // [Journal of Colloid and Interface Science](#) 261(2):498-507 DOI:[10.1016/S0021-9797\(03\)00069-9](#)
75. Jablonsk I, E. Conservation. Concerns for Acrylic Emulsion Paints / E. Jablonsk I, T. Learner, J. Hayes, M. Golden // A Literature Review reviews in conservation number 4. 2003. p. 1-10.
76. Padget, J.C., 'Additives for Water-based Coatings: A Polymer Chemist's Point of View / J.C. Padget // in Karsa, D.R., ed., Additives for Water-based Coatings, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1990, pp. 1-29.
77. Influence of coalescing aids on the film formation of water-borne coatings European coatings Publication date 18.04.2017
78. Influence of coalescing aids on the film formation of water-borne coatings // European Coatings [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.european-coatings.com/>

coatings.com/news/coatings-technologies/influence-of-coalescing-aids-on-the-film-formation-of-water_borne-coatings/ (дата обращения: 10.01.2025).

79. Berce, P. Influence of coalescing aids on the latex properties and film formation of waterborne coatings / P. Berce, S. Skale, T. Razboršek, M. Slemnik // Journal of Applied Polymer Science. 2017, V134, p.45142. <https://doi.org/10.1002/app.45142>

80. Keddie, J. Fundamentals of Latex Film Formation—Processes and Properties / J. Keddie, A. F. Routh // Springer: Dordrecht, 2010. p.307

81. Evanson, K.W. Surface and Interfacial FTIR Spectroscopic Studies of Latexes. I. Surfactant—Copolymer Interactions / K.W. Evanson, M.W. Urban // Journal of Applied Polymer Science 42, 1991, pp. 2287-2296. 2296 doi:10.1002/app.1991.070420820 10.1002/app.1991.070420820

82. Evanson, K.W. Surface and Interfacial FTIR Spectroscopic Studies of Latexes. III. The Effects of Substrate Surface Tension and Elongation on Exudation of Surfactants / K.W. Evanson, M.W. Urban // Journal of Applied Polymer Science 42, 1991, pp. 2309-2320. doi:10.1002/app.1991.070420820

83. Niu, B. Surface and Interfacial Fourier Transform Infrared Spectroscopic Studies of Latexes. XVI. Quantitative Analysis of Surfactant in Multilayered Films / B. Niu, M. Urban // Journal of Applied Polymer Science 62, no. 11, 1996, pp. 1903-1911.

84. Urban, M.W. Factors Governing Surfactant Assembly at the Latex Film Interfaces: An FTIR Spectroscopic Study / M.W. Urban, K.W. Evanson // Polymer Communications 31, July, 1990, pp. 279-282.

85. Hofland, A. Water-borne Coatings for Decorative and Protective Coatings: A Comparative Survey / A. Hofland // Surface Coatings International 77, № 7, 1994, pp. 270-281

86. Хайлен, В. Добавки для водорастворимых лакокрасочных материалов / В. Хайлен // М.: Пэйнт-Медиа, 2011. – 176 с.

87. Golden, M. The Conservation of Acrylic Dispersion Paintings: An Overview / M. Golden, J. Hayes, E. Jablonski // in Paintings Specialty Group Postprints, American Institute for Conservation, 2001, pp. 47-51

88. Gillatt, J. The Biodeterioration of Polymer Emulsions and its Prevention with Biocides / J. Gillatt // in International Biodeterioration 26, 1990, pp. 205-216.

89. Jablonski, E. Conservation concerns for acrylic emulsion paints. Studies in Conservation / E. Jablonski, T. Learner, J. Hayes, M. Golden // 48(sup1), 2003, 3–12.

doi: 10.1179/sic.2003.48.supplement-1.3

90. Елисеева, В.И. Полимерные дисперсии / В.И. Елисеева // М - Химия; 296 страниц; 1980 г.

91. Eastman, P. Characterization of Acrylics at Rohm and Haas', in Extended Abstracts / P. Eastman // The fifth annual Infrared and Raman Users Group Conference, The Getty Center, Los Angeles, 2002, pp. 88-89.,

92. Elliot, P.T. Particle Coalescence', in Glass, J.E., ed., Technology for Waterborne Coatings, / P.T. Elliot, W.H. Wetzel, L. Xing, J.E. Glass // American Chemical Society, Washington, DC, 1997, pp. 57-70. doi:10.1021/bk-1997-0663.ch004

93. Yang, Y. Preparation and properties of a self-crosslinking styrene acrylic emulsion using amino-functional graphene oxide as a crosslinking agent and anti-corrosion filler / Y. Yang, Y. Gao, X. Wang, H. An, S. Liang, R. Wang, Na Li, Z. Sun, J. Xiao, X. Zhao // Journal of Materials Research and Technology V. 16, 2022, P. 1814-1823 <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.12.114>

94. Parvate, S. Advances in self-crosslinking of acrylic emulsion: what we know and what we would like to know / S. Parvate, P. Mahanwar // Journal of dispersion science and technology. 2018, p. 1532-2351 <https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1472012>

95. Allen, N.S. The photooxidation and stabilisation of water-borne acrylic emulsions Progress in Organic Coatings / N.S. Allen, C.J. Regan, R. McIntyre, B.W. Johnson, W.A.E. Dunk // Volume 32, Issues 1–4, 1997, p. 9-16, [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(97\)00065-9](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(97)00065-9)

96. Muizebelt, W.J. Crosslink mechanisms of high-solids alkyd resins in the presence of reactive diluents Progress in Organic Coatings /

W.J. Muizebelt, J.C. Hubert, M.W.F. Nielen, R.P. Klaasen, K.H. Zabel // V – 40, Issues 1–4, 2000, p. 121-130 [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(00\)00121-1](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(00)00121-1)

97. Tressmann, D.M.G.A.; Pedroti, L.G.; de Carvalho, A.F.; Ribeiro, J.C.L.; de Paula Cardoso, F.; Lopes, M.M.S.; de Oliveira, A.F.; Ferreira, S.O. Research into the use of marble waste as mineral filler in soil pigment-based paints and as an active pigment in waterborne paints. *Constr. Build. Mater.* **2020**, *241*, 117976 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117976>

98. Shah, P. Ultrafine titanium-dioxide (rutile) based nano-crystalline dispersions as a pigment for waterborne coatings / P. Shah, N. Agrawal, N.R. Ravuru, S. Patel // *Prog. Color. Coat.* **2022**, *15*, 305–318 doi [10.30509/PCCC.2022.166922.1142](https://doi.org/10.30509/PCCC.2022.166922.1142)

99. Рябкова, О. А. Фоточувствительные самоочищающиеся композиционные материалы на основе наноструктурированного полтитаноксида в полимерных матрицах различной природы : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Рябкова Ольга Андреевна, 2023. – 152 с.

100. Deya, C. The influence of zinc oxide on the anticorrosive behaviour of eco-friendly paints *Corrosion Reviews* / C. Deya, R. Romagnoli, B. del Amo // 2004 22(1):1-18 DOI:[10.1515/CORRREV.2004.22.1.1](https://doi.org/10.1515/CORRREV.2004.22.1.1)

101. Митягин В.А. Консервационные материалы и защитные покрытия / В.А. Митягин, С.Н. Волгин, Е.М. Вижанков // Издательство: Федеральное автономное учреждение «25 Государственный научно-исследовательский институт химмотологии Министерства обороны Российской Федерации», 2022. 372 с.

102. Paz-Villarraga C.A. Biocides in antifouling paint formulations currently registered for use / C.A. Paz-Villarraga, Í.B. Castro, G. Fillmann // *Environmental Science and Pollution Research*. 2022. P. 1-12.

103. Holtz R.D. Nanostructured silver vanadate as a promising antibacterial additive to water-based paints / R.D. Holtz, B.A. Lima, A.G. Souza Filho, M. Brocchi, O.L. Alves // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. 2012. V. 8. N. 6. P. 935–940.

104. Ильичев, В.Д. Экологические основы защиты от биоповреждений / В.Д. Ильичев // Наука, Москва, 1985. 175 с.
105. Ильичев, В.Д. Биоповреждения / В.Д. Ильичев // Высшая школа, Москва, 1987. 352 с
106. Герасименко А.А. Защита от коррозии, старения и биоповреждений / А.А. Герасименко // М.: Машиностроение, 1987. -668 с.
107. Неустроева Н.Р. Новые биоциды и перспективы их использования / Н.Р. Неустроева и др. // Сб. матер. III Всеросс.науч.-практ. конф. "Экологические проблемы биodeградации промышленных, строительных материалов и отходов производств". -Пенза, 2000. -С. 183.
108. Беликов О.Е. ЛКМ / О.Е. Беликов, А.А. Бычков // 2000. -№12. -С.-11
109. Carlos Ayala-Torres, Potential as a measure of the surface charge of mycobacterial cells *Annals of Microbiology* / Carlos Ayala-Torres, Nicolás Hernández, Alejandra Galeano, Lorena Novoa-Aponte & Carlos-Y. Soto Zeta // v. 64, p.1189–1195 (2014), DOI 10.1007/s13213-013-0758-y
110. Van Loosdrecht MC, Electrophoretic mobility and hydrophobicity as a measured to predict the initial steps of bacterial adhesion / Van Loosdrecht MC, Lyklema J, Norde W, Schraa G, Zehnder AJ // *Appl Environ Microbiol* 53(8) p.p.1898–1901(1987) DOI:10.1128/aem.53.8.1898-1901.1987
111. Lehninger, A.L. *Lehninger principles of biochemistry* / A.L. Lehninger, D.L. Nelson, M.M. Cox // W.H. Freeman, New York, 2005
112. Cooper, C.L. Effects of polyelectrolyte chain stiffness, charge mobility, and charge sequences on binding to proteins and micelles, *Biomacromolecules* / C.L. Cooper, A. Goulding, A.B. Kayitmazer, S. Ulrich, S. Stoll, S. Turksen, S. Yusa, A. Kumar, P.L. Dubin // 7 (2006) 1025–1035. <https://doi.org/10.1021/bm050592j>.
113. Xu, Y. Effect of heparin on protein aggregation: inhibition versus promotion, *Biomacromolecules* / Y. Xu, D. Seeman, Y. Yan, L. Sun, J. Post, P.L. Dubin // 13 (2012) 1642–1651. <https://doi.org/10.1021/bm3003539>.

114. Стогов, С. В. Изменения структуры белка под действием связанного полиэлектролита определяются его гидрофобностью и длиной цепи / С. В. Стогов, В. А. Изумрудов, В. И. Муронец // Биохимия. 2010. Т. 75, № 4. С. 531-538. ISBN 0320-9725.

115. Дементьев, А. А. Взаимодействие полиэлектролитов с биологическими и модельными мембранными структурами: специальность 03.00.0203.00.16: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Дементьев Андрей Анатольевич. – Москва, 2006. – 100 с.

116. Софронова А. А. Взаимодействие белков с синтетическими и природными полиэлектролитами и влияние на него посттрансляционных модификаций: дис. ... канд. биол. наук: 03.01.08 — Биоинженерия. — М., 2022. — 147 с.

117. Hagay Kohay. Effect of polycation charge density on polymer conformation at the clay surface and consequently on pharmaceutical binding / Hagay Kohay, Itzhak I. Bilkis, Yael G. Mishael // Journal of Colloid and Interface Science Volume 552, 15 September 2019, Pages 517-527

118. Брок, Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям / Т. Брок, М. Гротеклаус, П. Мишке; под ред. У. Цорлля; пер. с англ. под общ. ред. Л. Н. Машляковского // Москва: Пэйнт-Медиа, 2004. – 548 с.

119. Толмачев, И.А. Воднодисперсные лакокрасочные материалы строительного назначения / И.А. Толмачев, Н.А. Петренко // Москва: Пэйнт-Медиа, 2010. – 105 с.

120. Лакокрасочные материалы и покрытия. Теория и практика / Пер.с англ.; под ред. Р. Ламбурна. – Санкт-Петербург: Химиздат, 1991. – 512 с.

121. Дринберг, А.С. Технология судовых покрытий: монография / А.С.Дринберг, Т.В. Калинская, И.А. Уденко // Москва: ЛКМ-пресс, 2016. – 672 с.

122. Яковлев, А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий: учебник для вузов / А.Д.Яковлев // 3-е изд., перераб. – Санкт-Петербург: Хи-миздат, 2008. – 448 с.

123. Строганов, В.Ф. Введение в биоповреждение строительных материалов: монография / В.Ф. Строганов, Е.В. Сагадеев // Казань: Изд-во КГАСУ, 2014. – 200 с.

124. Мюллер, Б. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур / Б. Мюллер, У. Пот; пер. с нем. С.А. Яковлева; под ред. А.Д. Яковлева // Москва: Пэйн-Медиа, 2007. – 234 с

125. Беликов О.Е. ЛКМ / О.Е. Беликов, А.А. Бычков // 2000. -№12. -С.-11

126. Пат. RU2059673C1 Водно-дисперсионная композиция / Костовская Е.М. и др.1996.

127. Азанова Н.А. Защита лакокрасочных материалов и покрытий от биоповреждений / Н.А. Азанова, М.А. Чижова // Актуальные проблемы лесного комплекса Учредители: Брянский государственный инженерно-технологический университет № 40. г 2014 с:56-67 УДК: 667.646.42

128. Paul, D. Biocides and health-care agents are more than just antibiotics: inducing cross to co-resistance in microbes, Ecotoxicol. Environ. Saf / D. Paul, R. Chakraborty, S.M. Mandal // 2019, vol. 174, pp. 601–610. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.02.083>,

129. Maillard, J. Y. Resistance of Bacteria to Biocides / J. Y. Maillard // Microbiol. Spectrum, 2018, vol. 6, no. 2. <https://doi.org/10.1128/microbiolspec.arba-0006-2017>

130. Электронный ресурс. Режим доступа: http://www.germostroy.ru/art_180.php (дата обращения: 2.12.2024).

131. Bondarenko O. Toxicity of Ag, CuO and ZnO nanoparticles to selected environmentally relevant test organisms and mammalian cells in vitro: a critical review / O. Bondarenko, K. Juganson, A. Ivask, K. Kasemets, M. Mortimer, A. Kahru // Archives of toxicology. 2013 Jul;87(7):1181-2000

132. Тихонов В.Л. Токсичность и противовирусная активность нового препарата на основе серебра АргобИоцин-2S / В.Л. Тихонов, А.С. Донченко, Т.И.

Глотова, А.Г. Глотов, В.Н. Сильников, В.В. Третьяков // Сибирский вестник сельскохозяйственной науки. - 2007. № 12. С. 55-60.

133. Загайнова А.В. К вопросу о воздействии наночастиц металлов, присутствующих в водной среде, на бактерии и перевиваемые культуры клеток Нер-2 и BGM / А.В. Загайнова и др. // Гигиена и санитария. 2013. № 1. Ст. 76–80.

134. Гуревич Е.С. Защита от обрастания / Е.С. Гуревич, Е.Г. Рухадзе, А.М. Фрост // Москва: Наука, 1989. 271 с.

135. Сафонов В.В. Прогресс технологии отделки текстильных материалов / В.В. Сафонов // ЛегПромБизнес Директор. № 2 (28), № 3 (29), 2001. - С. 26-27

136. Андрусишина И.Н. Структура, свойства и токсичность наночастиц оксидов серебра и меди / И.Н. Андрусишина, И.А. Голуб, Г.Г. Дидикин, С.Е. Литвин, Т.Ю. Громовой, В.Ф. Горчев, В.А. Мовчан // Biotechnologia Acta. 2011. Т. 4. № 6. Ст. 51–59.

137. Кацнельсон Б.А. К проблеме обоснования ориентировочных безопасных уровней воздействия металлосодержащих наночастиц в воздухе рабочей зоны / Б.А. Кацнельсон, Л.И. Привалова, Т.Д. Дегтярева, С.В. Кузьмин, В.Б. Гурвич, М.П. Сутункова, Е.П. Киреева, И.А. Минигалиева, О. С. Еременко // Токсикологический вестник. 2012. № 4 (115). С. 26–29.

138. Кибрик Б.С. Токсикологическая оценка нанокompозита для лечения лекарственно-устойчивого туберкулёза / Б.С. Кибрик, А.В. Павлов, А.В. Захаров, А.Н. Гансбургский, В.П. Михайлов // Токсикологический вестник. 2012. № 3 (114). С. 28–33.

139. Мирошникова А.И. Острая токсичность нового дезинфицирующего средства на основе наночастиц серебра / А.И. Мирошникова, И.В. Киреев, В.А. Оробец, В.А. Беляев, Е.В. Раковская // Вестник АПК Ставрополя. 2014. № 2 (14). С. 124–127.

140. Зайцева Н.В. Токсикологическая оценка наноразмерного коллоидного серебра в экспериментах на мышах. поведенческие реакции, морфология внутренних органов / Н.В. Зайцева, М.А. Землянова, В.Н. Звездин, А.А. Довбыш,

Т.И. Акафьева, И.В. Гмошинский, С.А. Хотимченко // Анализ риска здоровью. 2015. № 2. С. 68–81.

141. Соседова Л.М. Воздействие наночастиц металлов на почвенный биоценоз (обзор литературы) / Л.М. Соседова, М.А. Новиков, Е.А. Титов // *Gigiena i Sanitariya (Hygiene & Sanitation, Russian Journal)*. Volume 99, Issue 10, 2020 p.1061 – 1066.

142. Ипатова В.И. Устойчивость микроводорослей к коллоидному наносеребру / В.И. Ипатова, Н.Е. Спиркина, А.Г. Дмитриева // *Физиология растений*. 2015. Т. 62. № 2. С. 273–282.

143. Спиркина Н.Е. Использование микроводоросли *Monoraphidium arcuatum* (Korsch.) Hind в оценке токсичности наночастиц серебра / Н.Е. Спиркина, В.И. Ипатова // *Перспективы науки*. 2013. № 10 (49). С. 51–55.

144. Nichols D. Biocides in plastics. iSmithers Rapra Publishing. 2005.

145. D'Arcy N. Antimicrobials in plastics: a global review // *Plastics, Additives and Compounding*. 2001. V. 3. N. 12. P. 12–15. [https://doi.org/10.1016/S1464-391X\(01\)80328-7](https://doi.org/10.1016/S1464-391X(01)80328-7)

146. Jones A. Choosing antimicrobial additives for plastics // *Plastics, Additives and Compounding*. 2009. V. 11. N. 4. P. 26–28. [https://doi.org/10.1016/S1464-391X\(09\)70109-6](https://doi.org/10.1016/S1464-391X(09)70109-6)

147. Huh, A.J. “Nanoantibiotics”: A new paradigm for treating infectious diseases using nanomaterials in the anti-biotics resistant era / A.J. Huh, Y.J. Kwon // *J. Control. Release* 2011, 156, 128–145. DOI: 10.1016/j.jconrel.2011.07.002

148. Muñoz-Bonilla, A. The roadmap of antimicrobial polymeric materials in macromolecular nanotechnology / A. Muñoz-Bonilla, M. Fernández-García // *Eur. Polym. J.* 2015, 65, 46–62. CrossRef

149. Taylor D. M. Characterization of monolayers and LB multilayers of dioctadecyldimethylammonium chloride / D. M. Taylor, Y. Dong, C. C. Jones // *Thin Solid Films*. 1996. V. 284-285. P. 130-133.

150. Медицинская микробиология / Под ред. В.И. Покровского и О.К. Поздеева. М.: ГЭОТАР Медицина, 1998. 1183 с.

151. Zhurina M.V. Phylogenetic constitution and survival of microbial biofilms formed on the surface of polyethylene composites protected with Polyguanidine biocides / M.V. Zhurina, K.I. Bogdanov, D.I. Mendelev, V.A. Tikhomirov, E.M. Pleshko, A.V. Gannesen, V.V. Kurenkov, V.A. Gerasin, V.K. Plakunov // *Coatings*. 2023. V. 13, N. 6. P. 1–21.

152. Kenawy, E. R. The Chemistry and Applications of Antimicrobial Polymers: A State-of-the-Art Review / E.R. Kenawy, S. D. Worley, R. Broughton // *Biomacromolecules*, 2007, 8, 1359–1384

153. Oule, M. K. Polyhexamethylene guanidine hydrochloride-based disinfectant: a novel tool to fight meticillin-resistant *Staphylococcus aureus* and nosocomial infections / M. K. Oule, R. Azinwi, A. M. Bernier, T. Kablan, A. M. Maupertuis, S. Mauler, L. Diop // *Journal of medical microbiology*, (2008) 57(12), 1523-1528.

154. Park D.U. Properties of polyhexamethylene guanidine (PHMG) associated with fatal lung injury in Korea / D.U. Park, J. Park, K.W. Yang, J.H. Park, J.H. Kwon, H.B. Oh // *Molecules*. 2020 Jul 21;25(14):3301

155. Воинцева, И.И. Полигуанидины - дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы / И.И. Воинцева, П.А. Гембицкий // Москва: ЛКМ-пресс, 2009. — 303 с., [8] л. цв. ил. ил.; 22. — ISBN 978-59901286-2-0.

156. Шандала М.Г. Гигиенические обоснования разработки и применения полигуанидинов как антимикробных профилактических средств инновационного класс / М.Г. Шандала, Л.С. Федорова, Г.П. Панкратова, К.М. Ефимов, А.И. Дитюк, А.Г. Снежко, А.И. Богданов // *Гигиена и санитария*. 2015; 94(8): 77-81

157. Шестопалов Н.В. Антимикробная активность и минимальные эффективные концентрации химических соединений, входящих в состав дезинфекционных средств / Н.В. Шестопалов, Л.С. Фёдорова, А.Ю. Скопин //

Hygiene & Sanitation (Russian Journal). 2019; 98(10) с. 1031-1036. DOI: <http://dx.doi.org/10.18821/0016-9900-2019-98-10-1031-1036>

158. Патент № 2422137 С1 Российская Федерация, МПК А61К 31/155, С08G 73/00, С07С 279/02. Способ получения биоцидного полигуанидина и биоцидный полигуанидин: № 2009137333/15: заявл. 08.10.2009: опубл. 27.06.2011 / В. В. Тец, Г. В. Тец, К. А. Краснов.

159. Стельмах, С. А. Водорастворимые полимеры и гидрогели на основе гуанидинов: специальность 02.00.06 "Высокомолекулярные соединения": автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук / Стельмах Сергей Александрович. – Иркутск, 2012. – 20 с.

160. Баркова, Н. П. Закономерности биологического действия и квантово-механические характеристики перспективных антисептических препаратов как основа новых принципов их выбора: специальность 14.00.25: автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора медицинских наук / Баркова Наталья Петровна. – Иркутск, 1997. – 41 с.

161. Баркова Н.П. Токсикологические и санитарно-химические исследования перспективных солей полигексаметиленгуанидина/ Н.П. Баркова // Гигиена и санитария. - 1989. - № 2. - С. 14-16.

162. Баркова Н.П. Результаты исследования перспективных солей полигексаметиленгуанидина с целью внедрения в народное хозяйство и медицину / Н.П. Баркова // Ангарск, 1992. - 145 с.

163. Пат. 2143905 РФ. 1997. Применение солей полигесаметиленгуанидина в качестве препаратов, обладающих антимикробной активностью по отношению к анаэробной и смешанной инфекции / Лопырев В.А., Антоник Л.М., Воронков М.Г., Коган А.С., Ушаков Р.В., Фадеев Т.В., Карнаухов А.Т., Соколов Б.Н., Белых О.Н., Баркова Н.П., Царев В.Н., Шамеев А.Ю., Юревич В.П., Гембицкий П.А., Топчиев Д.А.

164. Заева Г.Н. О токсичности и опасности полигексаметиленгуанидингидрохлорида в воздухе рабочей зоны / Г.Н. Заева,

М.М. Мальцева, Г.П. Панкратова, Р.П. Родионова, О.И. Березовский // В сб. статей: Экологически безопасные полимерные биоциды. Вып.1 М.: ИЭТП, 2000. С. 44.

165. Родионова Р.П. Токсичность и опасность дезинфицирующего средства Полисепт / Р.П. Родионова, Е.Н. Сташ // В сб.: Современные методы и средства дезинфекции и стерилизации. М.,1989. С. 56.

166. Zhurina M.V. Phylogenetic constitution and survival of microbial biofilms formed on the surface of polyethylene composites protected with Polyguanidine biocides / M.V. Zhurina, K.I. Bogdanov, D.I. Mendeleev, V.A. Tikhomirov, E.M. Pleshko, A.V. Gannesen, V.V. Kurenkov, V.A. Gerasin, V.K. Plakunov // Coatings. 2023. V. 13, N. 6. P. 1–21.

167. Патент № 2181737 С2 Российская Федерация, МПК С09D 5/14. бактерицидный состав для покрытий: № 98106352/04: заявл. 31.03.1998: опубл. 27.04.2002 / В. Г. Липович, П. А. Гембицкий, Е. В. Лифанов, М. Е. Сарылова; заявитель ТОО "Экотех" (ЛТД.).

168. Патент № 2131897 С1 Российская Федерация, МПК С09D 5/14. Биоцидная краска "БИОКРАПАГ": № 98108313/04 : заявл. 29.04.1998 : опубл. 20.06.1999 / К. М. Ефимов; заявитель Институт эколого-технологических проблем Международной академии информационных процессов и технологий.

169. Патент № 2309172 С1 Российская Федерация, МПК С09D 5/14. Биоцидная лакокрасочная композиция: № 2006113719/04: заявл. 24.04.2006: опубл. 27.10.2007 / И. И. Воинцева, К. М. Ефимов, С. В. Мартыненко, О. Н. Скороходова ; заявитель Общество с ограниченной ответственностью "Международный институт эколого-технологических проблем".

170. Патент № 2195473 С1 Российская Федерация, МПК С09D 5/14, С09D 5/02. лакокрасочный материал с биоцидными свойствами: № 2002105962/04: заявл. 07.03.2002: опубл. 27.12.2002 / Б. Б. Кудрявцев, Н. Б. Гурова, А. А. Ревина [и др.].

171. Техническое описание материала AcronAL TS 790 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://proto-profi.ru/f/acronalts790_30740850_tds.pdf (дата обращения: 21.11.2024).

172. Лакокрасочные материалы – продукция компании «Дисперсии» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.dispersions.ru/products/lakokrasochnyematerialy/37/> (дата обращения: 22.11.2024).

173. Poth U., Schwalm R., Schwartz M. Acrylic resins. Hanover: Vincentz Network, 2011. 384 p.

174. Минеева К.О. Синтез амфифильных сополимеров акриловой кислоты и стирола заданной микроструктуры и их свойства / К.О. Минеева, Н.И. Осипова, С.Д. Зайцев, А.В. Плуталова, Е.И. Меденцева, Н.С. Серхачева, Е.А. Лысенко, Е.В. Черникова // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2020. Т. 62. № 6. С. 436–446.

175. Reiss G. Micellization of block copolymers // Progress in polymer science. 2003. V. 28. N. 7. P. 1107–1170.

176. Поливинилацетатная дисперсия DF-51-10V, «АРИОН ГРУПП» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.ariongroup.ru/catalog/glue/pva-dispersion/plasticized/df-51-10v-polivinilatsetatnaya-dispersiya-50kg/> (дата обращения: 2.12.2024).

177. Sivov N.A. Biocidal Copolymers of Methacryloylguanidine Hydrochloride with Methacrylamide and Diallyldimethylammonium Chloride / N.A. Sivov, N.A. Kleshcheva, I.L. Valuev // Polymer Science. Series B. 2021. V. 63. P. 531–535.

178. Жанситов А.А. Синтез новых мономеров метакрилоилгуанидина и его гидрохлорида и их способность к радикальной (со) полимеризации / А.А. Жанситов, А.И. Мартыненко, Н.И. Попова, Н.А. Сивов, С.Ю. Хаширова // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2012. Т. 55(9). С. 46–52.

179. Воинцева И.И. Полигуанидины-дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы / И.И. Воинцева, П.А. Гембицкий // М.: ЛКМ-пресс. 2009. 303 с.

180. Плакунов В.А. Универсальный метод количественной оценки роста и метаболической активности микробных биопленок в статических моделях / В.А. Плакунов, С.В. Мартьянов, Н.А. Тетенева, М.В. Журина // Микробиология. – 2016. – Т. 85. – № 4.

181. Копылова Т.И. Оценка стойкости водно-дисперсионных красок по отношению к плесневым грибам рода *Aspergillus* / Т.И. Копылова, С.Г. Гузий, И.К. Божелко, А.А. Коновалова, Е.Н. Сабадаха // Труды БГТУ. Серия 1: Лесное хозяйство, природопользование и переработка возобновляемых ресурсов. 2022. № 1. Т. 252. С. 208-216.

182. Gerasin V.A. Structure and rheology of aqueous poly (vinyl acetate) dispersions modified with montmorillonite / V.A. Gerasin, V.V. Kurenkov, O.V. Pashkov, S.O. Ilyin // Colloid Journal. 2017. V. 79. P. 588–595. <https://doi.org/10.1134/S1061933X17050064>.

183. Куренков В.В. Эксплуатационные характеристики покрытий на основе поливинилацетата, модифицированных монтмориллонитом / В.В. Куренков, О.В. Пашков, В.А. Герасин // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». 2019. Т. 62. № 8. С. 126–131. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196208.5888>.

184. Plakunov V.K. A universal method for quantitative characterization of growth and metabolic activity of microbial biofilms in static models / V.K. Plakunov, S.V. Mart'yanov, N.A. Teteneva, M.V. Zhurina // Microbiology. 2016. V. 85. P. 509–513. <https://doi.org/10.1134/S0026261716040147>.

185. Paz-Villarraga C.A. Biocides in antifouling paint formulations currently registered for use / C.A. Paz-Villarraga, Í.B. Castro, G. Fillmann // Environmental Science and Pollution Research. 2022. V. 29. P. 30090–30101.

186. Holtz R.D. Nanostructured silver vanadate as a promising antibacterial additive to water-based paints / R.D. Holtz, B.A. Lima, A.G. Souza Filho, M. Brocchi, O.L. Alves // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. 2012. V. 8, N. 6. P. 935–940.

187. Zhurina M.V. Phylogenetic constitution and survival of microbial biofilms formed on the surface of polyethylene composites protected with Polyguanidine biocides / M.V. Zhurina, K.I. Bogdanov, D.I. Mendeleev, V.A. Tikhomirov, E.M. Pleshko, A.V. Gannesen, V.V. Kurenkov, V.A. Gerasin, V.K. Plakunov // *Coatings*. 2023. V. 13, N. 6. P. 1–21.

188. Flint Group Narrow Web. pH красок на водной основе // Информационный бюллетень. Август 2008. 2 стр.

189. ГОСТ Р 52020-2003 материалы лакокрасочные водно-дисперсионные

190. Хту Мьят Ко Ко, Сравнительная оценка эффективности гуанидинсодержащих биоцидных добавок для водно-дисперсионных красок /Хту Мьят Ко Ко, В. А. Герасин // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2024. – Т. 14, № 3. – С. 97–103.

191. Стась, И.Е. относительная вязкость водных растворов На-карбоксиметилцеллюлозы и ее изменение в зависимости от кислотности среды, температуры и воздействия электромагнитного поля / И.Е. Стась, И.А. Батищева // ХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ. 2018. №3. С. 23–31. DOI: 10.14258/jcprm.2018033695.

192. ГОСТ 31093-2003 Материалы лакокрасочные мебельные.

193. Структура и реология водных дисперсий поливинилацетата, модифицированных монтмориллонитом // Коллоидный журнал DOI: 10.7868/S0023291217050032.

194. Choudalakis, G. Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review / G. Choudalakis, A.D. Gotsis // *European polymer journal*. 2009. V. 45. N. 4. P. 967–984. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.01.027>

195. Langendonk R.F. The building blocks of antimicrobial resistance in *Pseudomonas aeruginosa*: implications for current resistance-breaking therapies / R.F. Langendonk, D.R. Neill, J.L. Fothergill // *Frontiers in Cellular and Infection Microbiology*. 2021. V. 11. 665759. <https://doi.org/10.3389/fcimb.2021.665759>

196. Ciofu O. Tolerance and resistance of *Pseudomonas aeruginosa* biofilms to antimicrobial agents — how *P. aeruginosa* can escape antibiotics / O. Ciofu, T. Tolker-Nielsen // Frontiers in microbiology. 2019. V. 10. 913. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.00913>

197. Hemati S. Sub-minimum inhibitory concentrations of biocides induced biofilm formation in *Pseudomonas aeruginosa* / S. Hemati, E. Kouhsari, N. Sadeghifard, A. Maleki, N. Omid, Z. Mahdavi, I. Pakzad // New Microbes and New Infections. 2020. V. 38. P. 100794. <https://doi.org/10.1016/j.nmni.2020.100794>

ПРИЛОЖЕНИЕ



GOVERNMENT OF THE REPUBLIC OF THE
UNION OF MYANMAR
MINISTRY OF CONSTRUCTION
OFFICE №. (11), NAY PYI TAW.



№ T®012/02-2025

24 February 2025

ACT

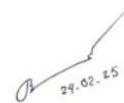
on the implementation for the results of
Mr. Htoo Myat Ko Ko's Scientific Research Dissertation on the topic
“Water-dispersion paints with biocidal properties.”

Department of Urban and Housing Development, Ministry of Construction has reviewed the results of the scientific research conducted by Mr. Htoo Myat Ko Ko on the topic — **“Water-dispersion paints with biocidal properties”** and has compiled this act stating that the obtained research results are being used on the implementation of the **Ministry of Construction of the Republic of the Union of Myanmar** for:

1. **Enhancing surface protection** by preventing microbial contamination in residential, industrial, and public infrastructure;
2. **Improving environmental safety** by reducing the use of toxic disinfectants through long-lasting antimicrobial coatings;
3. **Developing innovative formulations** with natural and eco-friendly biocidal agents to minimize the environmental impact of chemical preservatives;
4. **Extending the durability of painted surfaces** by increasing resistance to microbial growth, thereby reducing maintenance and operational costs.

This act confirms the implementation of the developed methods and their practical significance.




24.02.25

U Aung Kyaw Soe
Director General

Department of Urban and Housing Development
Ministry of Construction



**ПРАВИТЕЛЬСТВО РЕСПУБЛИКИ СОЮЗ
МЬЯНМА
МИНИСТЕРСТВО СТРОИТЕЛЬСТВА
ОФИС № (11), НЕЙ ПЬИ ДО.**



№ T®012/02-2025

«24» февраля 2025 г.

АКТ

использования результатов научного исследования «Водно-дисперсионные краски с биоцидными свойствами».

Департамент городского и жилищного развития Министерства строительства рассмотрел результаты научного исследования Хту Мьят Ко Ко на тему «Водно-дисперсионные краски с биоцидными свойствами» и составила настоящий акт о том, что полученные результаты исследований используются в деятельности Министерства строительства для:

1. Улучшение защиты поверхности путем предотвращения микробного загрязнения в жилых, промышленных и общественных инфраструктурах;
2. Повышение экологической безопасности путем сокращения использования токсичных дезинфицирующих средств за счет долговечных антимикробных покрытий;
3. Разработка инновационных формул с натуральными и экологически чистыми биоцидными агентами для минимизации воздействия химических консервантов на окружающую среду;
4. Увеличение долговечности окрашенных поверхностей путем повышения устойчивости к росту микробов, тем самым снижая расходы на техническое обслуживание и эксплуатацию.

Настоящий акт подтверждает внедрение разработанных методов и их практическую значимость.



[Signature]
24.02.25

У Аунг Чжо Со
Генеральный Директор
Департамент Городского и Жилищного Развития
Министерство Строительства



**GOVERNMENT OF THE REPUBLIC OF THE UNION OF
MYANMAR
MANDALAY CITY DEVELOPMENT COMMITTEE
MANDALAY CITY HALL, MANDALAY.**

№ T(DUPLM)-08/02-2025

24 February 2025

ACT

on the implementation for the results of
Scientific Research Dissertation on the topic
“Water-dispersion paints with biocidal properties.”

Department of Urban Planning and Land Management, Mandalay City Development Committee has reviewed the results of **Mr. Htoo Myat Ko Ko's** scientific research dissertation on the topic of **“Water-dispersion paints with biocidal properties”** and has compiled this act stating that the obtained research results are being used on the implementation of Mandalay City Development Committee for:

1. **Enhancing surface protection** by preventing microbial contamination in residential, industrial, and public infrastructure;
2. **Improving environmental safety** by reducing the use of toxic disinfectants through long-lasting antimicrobial coatings;
3. **Developing innovative formulations** with natural and eco-friendly biocidal agents to minimize the environmental impact of chemical preservatives;
4. **Extending the durability of painted surfaces** by increasing resistance to microbial growth, thereby reducing maintenance and operational costs.

This act confirms the implementation of the developed methods and their practical significance.



U Zaw Myo

Head of Department

24 February 2025
Mandalay.

Department of Urban Planning and Land Management
Mandalay City Development Committee



ПРАВИТЕЛЬСТВО РЕСПУБЛИКИ СОЮЗ МЬЯНМА
КОМИТЕТ ПО РАЗВИТИЮ ГОРОДА МАНДАЛАЙ
МЭРИЯ МАНДАЛАЯ, МАНДАЛАЙ.

№ T(DUPLM)-08/02-2025

«24» февраля 2025 г.

АКТ

использования результатов научного исследования
«Водно-дисперсионные краски с биоцидными свойствами».

Инженерный отдел (Градостроительства и Землеустройства) Комитета по развитию города Мандалай рассмотрел результаты научного исследования Хту Мьят Ко Ко на тему «Водно-дисперсионные краски с биоцидными свойствами» и составила настоящий акт о том, что полученные результаты исследований используются в деятельности Комитета по развитию города Мандалай для:

1. Улучшение защиты поверхности путем предотвращения микробного загрязнения в жилых, промышленных и общественных инфраструктурах;
2. Повышение экологической безопасности путем сокращения использования токсичных дезинфицирующих средств за счет долговечных антимикробных покрытий;
3. Разработка инновационных формул с натуральными и экологически чистыми биоцидными агентами для минимизации воздействия химических консервантов на окружающую среду;
4. Увеличение долговечности окрашенных поверхностей путем повышения устойчивости к росту микробов, тем самым снижая расходы на техническое обслуживание и эксплуатацию.

Настоящий акт подтверждает внедрение разработанных методов и их практическую значимость.



У Зо Мьо

Начальник отдела
Инженерный отдел

24 февраля 2025 г.
Мандалай.

(Градостроительства и Землеустройства)
Комитет по Развитию Города Мандалай