

11. Структурная интерпретация ликвационных явлений в стеклах систем $R_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ на основе представлений об образовании щелочноалюминатных комплексов / Б. Г. Варшал, Ю. В. Гойхман, Л. Л. Мирских [и др.] // Физика и химия стекла. – 1981. – Т. 7, № 3. – С. 297–305.
12. Явления ликвации в стеклах / Н. С. Андреев, О. В. Мазурин, Е. А. Порай-Кошиц [и др.]. – Л.: Наука, 1974. – 230 с.

REFERENCES

1. Patent. RU 2165393. *Glass for the production of glass fiber and high-temperature silica fiber based on it* [Steklo dlja proizvodstva steklovolokna i vysokotemperaturnoe kremnezemnoe volokno na ego osnove]. Zhurba E. N., Lavrynovych I. A., Trofimov A. N., et al. Declared 25.10.2000. Published 20.04.01. Bulletin no. 11 (in Russian).
2. Wallenberger F. T. Commercial and Experimental Glass Fibers. *Fiberglass and Glass Technology*, New York: Springer US, 2010, pp. 3–90.
3. Lambotte G. *Approche thermodynamique de la corrosion des réfractaires aluminosiliceux par le bain cryolithique: modélisation thermodynamique du système quaternaire réciproque $AlF_3-NaF-SiF_4-Al_2O_3-Na_2O-SiO_2$* : Dissertation PhD. Université de Montréal, 2012, 294 p.
4. Porai-Koshits E. A., Averjanov V. I. Primary and Secondary Phase Separation of Sodium Silicate Glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 1968, vol. 1, no. 1, pp. 29–38.
5. Tomozawa M., MacCrone R. K., Herman H. Study of Phase Separation of Na_2O-SiO_2 Glass by X-Ray Small Angle Scattering. *Phys. Chem. Glasses*, 1970, vol. 11, no. 5, pp. 136–150.
6. Samoteikin V. V. Predel'naja temperatura opalescensii v natrievo-silikatnyh steklah [Limiting Opalescence Temperature in Sodium Silicate Glasses]. *Steklo i keramika*, 2004, vol. 61, no. 9, pp. 6–9 (in Russian).
7. *Dvuchfaznye stekla: struktura, svojstva, primenenie* [Two-phase glass: structure, properties, applications]. Ed. B. G. Varshal. Leningrad: Nauka, 1991, 276 p (in Russian).
8. Filipovich V. N., Dmitriev D. D. The theory of phase separation and ion atomic structure of some two-component glass. *Likvacionnye javlenija v steklah: Trudy pervogo vsesojuznogo simpoziuma*. Leningrad: Nauka, 1969, pp. 11–21 (in Russian).
9. Shelbi Dzh. E. *Struktura, svojstva i tekhnologiya stekla* [Structure, properties and technology of glass]. Moscow: Mir, 2006, 288 p (in Russian).
10. Topping J. A., Murthy M. K. Effect of small additions of Al_2O_3 and Ga_2O_3 on the immiscibility temperature of Na_2O-SiO_2 glasses. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1973, vol. 56, no. 5, pp. 270–275.
11. Varshal B. G., Goyhman V. Yu., Mirskih L. L., et al. Structural interpretation of phase separation phenomena in glasses systems $R_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ based ideas about the formation of an alkaline aluminate complexes. *Fizika i himija stekla*, 1981, vol. 7, no. 3, pp. 297–305 (in Russian).
12. Andreev N. S., Mazurin O. V., Poraj-Koshic E. A., et al. *Javlenija likvacii v steklah* [The phenomena of phase separation in glasses]. Leningrad: Nauka, 1974, 230 p (in Russian).

РАЗРАБОТКА ЭМАЛИ С УСТОЙЧИВЫМ НАНОРАЗМЕРНЫМ СЕРЕБРОМ ДЛЯ ОТДЕЛКИ ЦЕМЕНТНО-ИЗВЕСТКОВЫХ ШТУКАТУРОК

**В. В. Строкова, П. С. Баскаков, К. П. Мальцева,
БГТУ им. В. Г. Шухова, г. Белгород**

Ключевые слова: наночастицы серебра, водные эмали, полимерные дисперсии, устойчивость, биоцидность

Key words: silver nanoparticles, water enamel, polymer dispersions, stability, biocide

Хорошо известно, какой большой вред здоровью наносят разнообразные микроорганизмы, присутствующие в воздухе помещений бытового назначения в огромном количестве. Особо устойчивые микроорганизмы, такие как микобактерии туберкулеза, гепатита и гриппа, оседающие на поверхности стен и потолков, представляют эпидемическую опасность для населения. Одним из путей решения данных проблем могут служить применение эмалей с биоцидными эффектом. Такие эмали, кроме способности защищать от биокоррозии [1], должны взаимодействовать с микроорганизмами на поверхности, тем самым предотвращать заражение помещений и материалов.

Для получения биоцидных эмалей используются полимерные материалы на разной основе (органорастворимые, водорастворимые и безрастворительные) и различного вида отверждения (горячей сушки, естественного, УФ- и химического отверждения). Наиболее экологически и технологически совершенными, на данный момент, являются краски на основе водоземulsionных акриловых дисперсий. Эмали на их основе не выделяют в окружающую среду вредных органических соединений, могут твердеть как в обычных условиях, так и при повышенной температуре. Однако типовые составы таких красок не только не обеспечивают биозащиты, но и сами подвержены высокой биодеструкции.

К традиционным принципам повышения биостойкости эмалей относят следующие методы [2–4]:

- ◆ повышение плотности покрытий, снижение пористости;
- ◆ снижение уровня $\text{pH} < 4$ или повышение $\text{pH} > 10$;
- ◆ снижение гидрофильности и водопоглощения;
- ◆ введение токсичных пигментов (свинцовые белила, сульфиды кадмия, соединения меди и олова);
- ◆ введение токсичных органических соединений и биоцидов (тиурам Д, нистанин, трихлорэтин, спирты сложных эфиров).

Помимо высокой стоимости такие покрытия сводят на нет все экологические преимущества водоземulsionных эмалей, крайне востребованные при внутренней отделке помещений, за счет использования токсичных добавок и пигментов. Поэтому возникает необходимость в разработке новой эффективной экологически полноценной биоактивной добавки, которая бы кроме высокой эффективности и низкой токсичности обладала бы:

- ◆ широким диапазоном действия к различным микроорганизмам;
- ◆ работоспособностью в интервале pH и температур, характерных для ВД ЛКМ;
- ◆ стойкостью к выщелачиванию и действию окружающей среды;
- ◆ биоразлагаемостью при переработке;
- ◆ максимальным действием при минимальной дозировке.

Этим требованиям полностью удовлетворяют растворы наноразмерных частиц серебра (НЧС) [5]. Серебро, является эффективным антисептиком, способным эффективно бороться как с грамм-положительными, так и грамм-отрицательными бактериями. Кроме того, доказано негативное влияние серебра на рост плазмодия одноклеточных грибов [6].

Однако недостаточность изученности механизмов взаимодействия НЧС с компонентами биоцидных эмалей приводит к снижению длительности активности НЧС в покрытии, их окислению и агрегации.

Ранее [7] была изучена стабильность различных растворов НЧС, что позволило вывести следующие основные принципы создания биоцидных эмалей при использовании НЧС:

- ◆ контроль уровня pH среды ЛКМ в области 7,5–9,5;
- ◆ объемное содержание в покрытии не менее 0,06% НЧС;
- ◆ применение компонентов, имеющих в указанном диапазоне pH отрицательный ζ -потенциал.

В тоже время высокий уровень инактивации микроорганизмов позволяет перейти от традиционных принципов разработки биостойких покрытий к следующим:

- ◆ повысить пористость покрытий;
- ◆ снизить количество пленкообразователя;
- ◆ отказаться от введения токсичных соединений.

В виду этого возможно достижение снижения дорогостоящего компонента эмали – полимерной дисперсии пленкообразователя. В свою очередь, такие дисперсии отличаются по типу мономера (акриловый и стирол-акриловый). Как правило, такие дисперсии используют при щелочном уровне pH , но насколько эффективно при этом их применение в этих диапазонах остается под вопросом.

Для исследования были выбраны наиболее распространенные дисперсии А-118Д, А311, А101М, АС-10. Заявленные производителями показатели представлены в таблице.

Устойчивость полимерных дисперсий связана с двумя факторами: электростатическим (содержание ионизируемых групп) и стерическим (содержание адсорбционно-гидратных слоев) (рис. 1).

Свойства полимерных дисперсий

Свойства	Наименование дисперсии			
	А-118Д	А311	А101М	АС-10
Тип мономера	Акрил	Акрил	Стирол-акрил	Стирол-акрил
Содержание нелетучих веществ, %	50 ± 1	50 ± 1	50 ± 1	50 ± 1
Минимальная температура пленкообразования, °С	13	0	20	5
Измеренная вязкость при 60 об/с, мПа·с [8]	37	274	147	43
Размер частиц, мкм	0,1	0,1	0,1	0,1

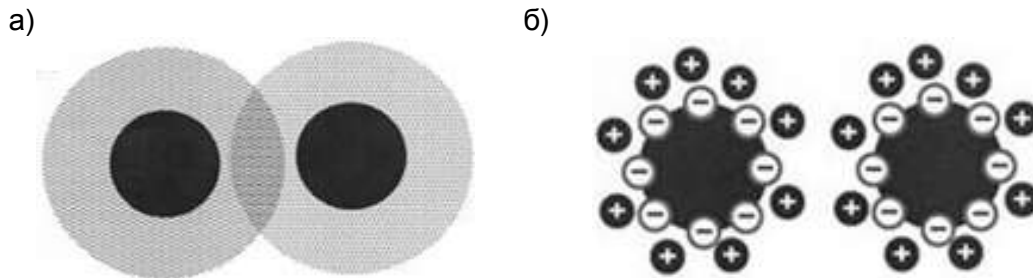


Рис. 1. Механизм стабилизации полимерной дисперсии:
а – стерический; б – электростатический

Стерическая стабилизация [9] полимерных дисперсий повышается при увеличении водорастворимой части полимера (гидрофилизации поверхности частиц), возникающей при нейтрализации боковых карбоксильных ионных групп. При этом образуются так называемые гидратные оболочки, примыкающие к поверхности частиц полимера и разворачивающиеся в водной фазе. Во время сближения частиц полимеров происходит сжатие этих слоев и уменьшение энтропии в микрообъеме соприкосновения, и, как любая система, подчиненная законам термодинамики, стремится к отталкиванию. Результатом повышения стабильности по такому механизму может служить снижение водостойкости и повышение вязкости, что в случае щелочного воздействия было рассмотрено в работе, выполненной ранее [8].

Для электростатической стабилизации [10] необходим высокий заряд самих частиц полимеров (> 20 мВ), позволяющий отталкиваться им друг от друга. В классическом случае отдельно оба механизма никогда не проявляются однозначно и действуют исключительно совместно. Если рассматривать изменение уровня ζ -потенциала частиц полимера и, связанного с ним напрямую, заряда поверхности при щелочном воздействии (рис. 2), в области оптимального значения заряда для НЧС, происходит общее снижение заряда для акриловых дисперсий А-118Д и А311.

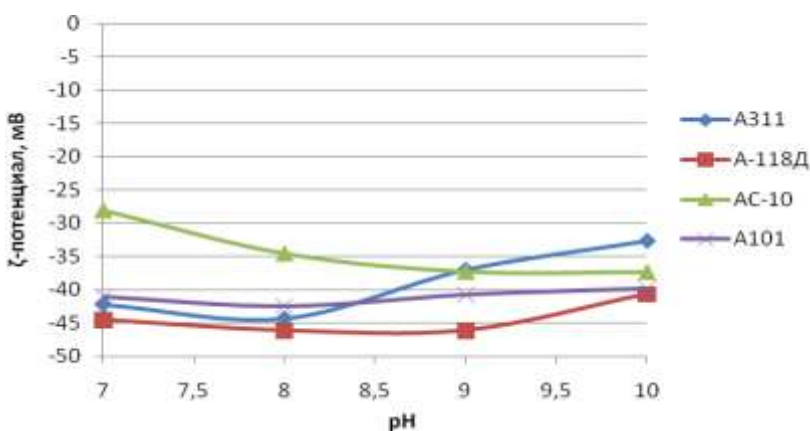


Рис. 2. Уровень ζ -потенциала поверхности частиц полимерных дисперсий

Примерную стойкость к щелочному воздействию проявляет стиролакриловая дисперсия А101, а АС-10 и вовсе повышает заряд, что может быть связано с большей жесткостью полимера и большим количеством акриловой кислоты в составе.

В виду экологических преимуществ чистых акрилатов и того факта, что НЧС и акриловые дисперсии проявляют высокую устойчивость при pH = 8–9 было решено использовать

А-118Д для разработки эмали, а для защиты эмали от щелочного воздействия цементных подложек было решено использовать АС-10 для разработки грунтовок, ингибирующих выделение гидроксида кальция.

Совмещение НЧС с полимерной дисперсией. При введении водного и гликолевого раствора НЧС в состав акриловой дисперсии (до 4% от массы акриловой дисперсии) наблюдается рост ζ -потенциала совмещенной дисперсии (рис. 3). Предел введения обусловлен экономическими факторами и эффективностью НЧС.

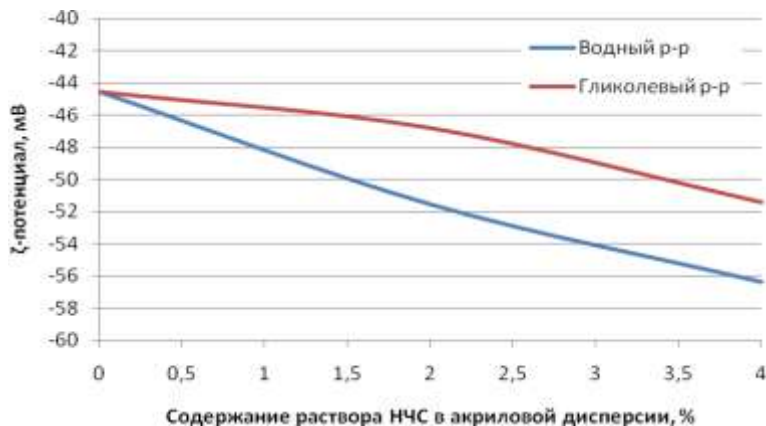
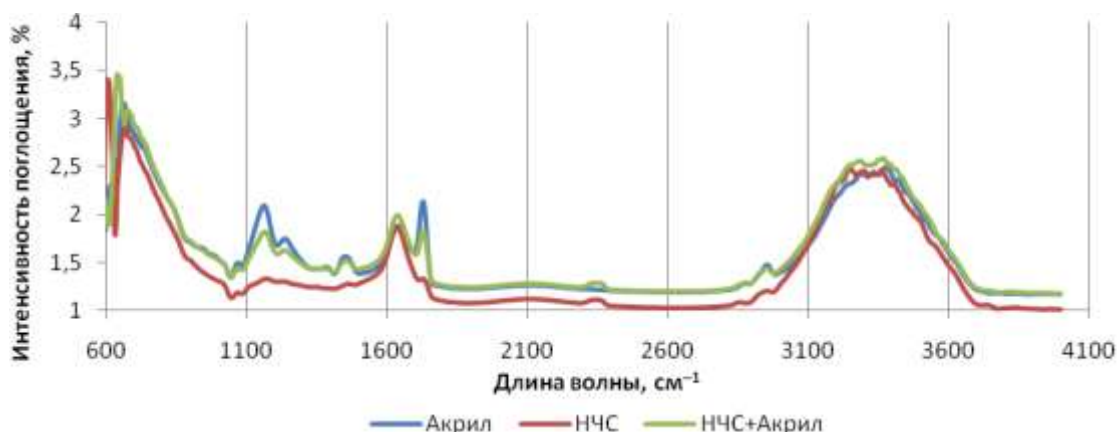


Рис. 3. Уровень ζ -потенциала совмещенных дисперсий

Об отсутствии химических реакций между COO^- , NH^+ и другими функциональными группами акриловых дисперсий и ионным серебром можно судить по ИК-спектроскопии, по данным которой видно (рис. 4), что при совмещении как водных, так и гликолевых НЧС с акриловой дисперсии не образуются новые связи.

а)



б)

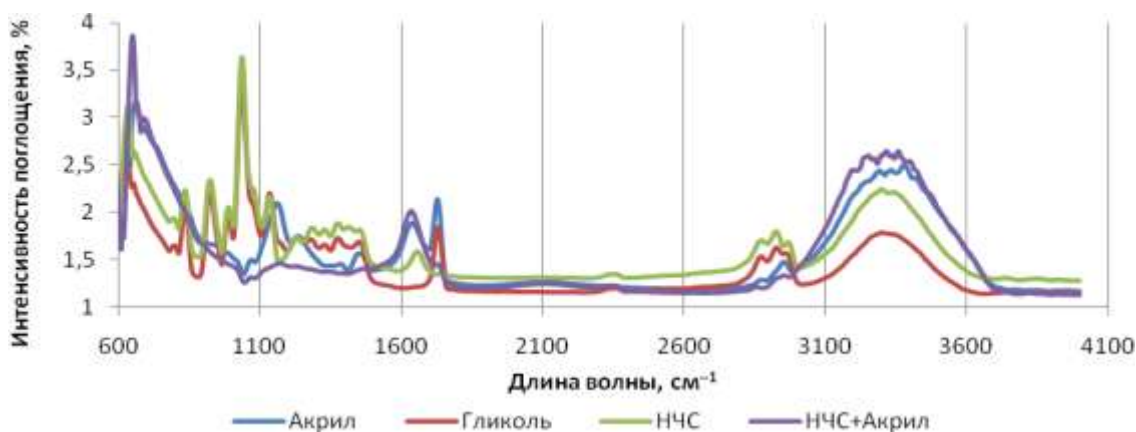
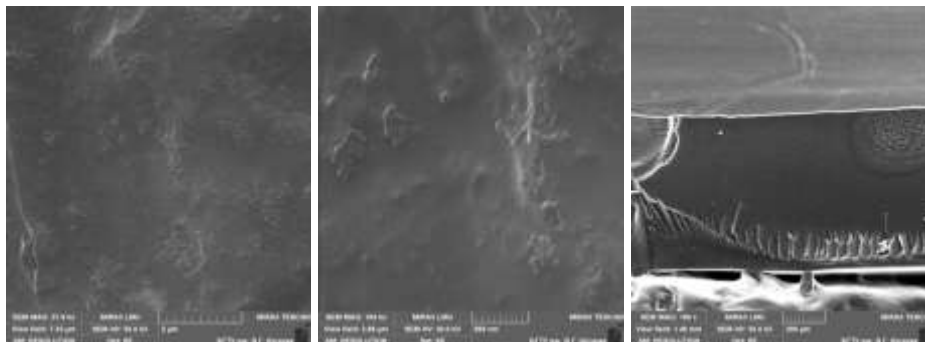


Рис. 4. ИК-спектры акриловой дисперсии с раствором НЧС: а – водный; б – гликолевый

После проведения процесса полимеризации полимерной дисперсии с водным раствором НЧС обнаружить наночастицы в объеме или на поверхности не удалось (рис. 5, а). Однако дисперсия с гликолевым раствором показывает четкое выделение наночастиц размером 20–30 нм на границу раздела фаз «воздух – полимер» (рис. 5, б), что позволяет им более активно вступать в реакцию с веществами, контактирующими с поверхностью, в частности с бактериями.

а)



б)

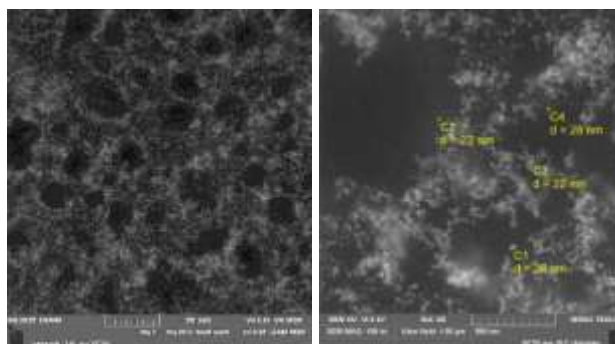


Рис. 5. Микроструктура эмалей на основе акриловой дисперсии с раствором НЧС: а – водный; б – гликолевый

Для защиты эмали, сформированной акриловой дисперсией и НЧС, от негативного влияния щелочных выделений цементных подложек была разработана грунтовка на основе стирол-акриловой дисперсии АС-10 следующего состава: вода – 80 %, дисперсия полимера – 15 %, добавки – 5%. Технические характеристики грунтовки полностью удовлетворяют требованиям ГОСТ 52020-2003.

Для определения вымываемости с поверхности штукатурки для стен и потолков гидроксида кальция были заформованы образцы цементно-известкового камня и в последующем покрыты грунтовкой: грунтовкой с краской; краской без грунтовки. Образцы без покрытия использовали в качестве контрольных. Испытание проводилось на лабораторном экстракторе Сокслета, а масса выделенной извести определялась титрованием соляной кислотой по объему, необходимому для нейтрализации извести (рис. 6).

Помимо основной тенденции к снижению количества выделений, образцы покрытые краской без грунтовки впитывают в себя полимерную дисперсию, оставляя краску без должного количества связующего, вследствие чего происходит эрозия эмали в водной среде. Для образцов покрытых грунтовкой такие выделения сокращаются в среднем на 5 г с 1 м² поверхности.

О сокращении общей пористости можно судить исходя из модельного испытания по прохождению (рис. 7) сквозь цементно-известковый образец толщиной 5 мм с нанесенным покрытием. Испытание проводилось в прямом (№ 1: в кювете – осушитель; в камере – высокая влажность) и обратном (№ 2: в кювете – вода; в камере – осушитель) направлении.

Установлено, что разработанная грунтовка снижает пористость цементных образцов, в той же степени, что и краска с 50% объемной концентрацией пигмента (ОКП). Снижение пористости за счет нанесения грунтовки обеспечивает изоляцию покрытия, затрудняет проникновение пленкообразующих веществ из краски в цементно-известковый камень, а также препятствует впитыванию эмалью щелочи, что является нежелательным для разработанных составов с растворами НЧС.

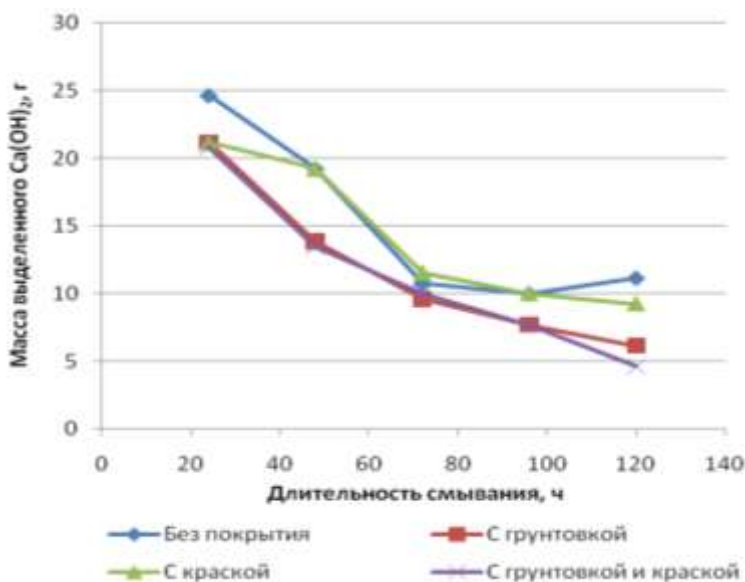


Рис. 6. Объем щелочных выделений из подложки и покрытия

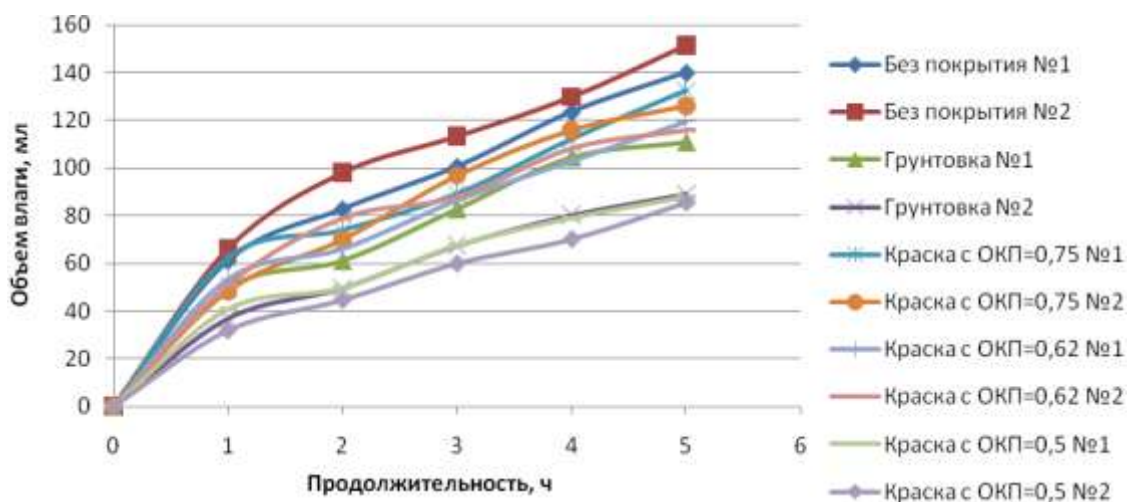


Рис. 7. Поглощение влаги сквозь образец цементно-известковой штукатурки с покрытием

Таким образом, разработанная эмаль на основе акриловой дисперсии проявляет признаки стабильности как по стерическому, так и по электростатическому механизму при условиях среды, оптимальных для НЧС. Введение в состав эмали НЧС повышает стабильность всей совмещенной дисперсии за счет повышения зарядов частиц и отсутствия прохождения химической реакции. Для обеспечения устойчивости НЧС в составе покрытия на поверхности цементно-известковых штукатурок была разработана грунтовка на основе стирол-акриловой дисперсии, защищающая НЧС и акриловые дисперсии от деструктивного щелочного воздействия путем ингибирования пор и снижения вымываемости.

Работа выполнена в рамках реализации Программы стратегического развития БГТУ им. В. Г. Шухова с использованием оборудования Центра высоких технологий БГТУ им. В. Г. Шухова.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рахимбаев Ш. М., Тольпина Н. М. Методы оценки коррозионной стойкости цементных композитов // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. – 2012. – № 3. – С. 23–24.
2. Яковлев А. Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий: Учебник для вузов. – 3-е изд., перераб. – СПб.: Химиздат, 2010. – 448 с.
3. Нелюбова В. В. Тумашова М. Д. К вопросу о модифицировании строительных композитов биоцидными компонентами // Научные технологии и инновации: сб. докладов Юбилейной междунар. на-

- уч.-практ. конф., посвященной 60-летию БГТУ им. В. Г. Шухова. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2014. – Ч. 3. – С. 267–269.
4. Добавки для водорастворимых лакокрасочных материалов / Вернфрид Хайлен. – М.: Пэйнт-Медиа, 2011. – 176 с.
5. Хархардин А. Н., Строкова В. В., Кожухова М. И. Критический размер микро- и наночастиц, при котором проявляются их необычные свойства // Известия высших учебных заведений. Строительство. – Новосибирск: Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин), 2012. – № 10 (646). – С. 109–115.
6. Серебро. Физико-химические свойства. Биологическая активность / А. Н. Лопанов. – СПб.: Агат, 2005. – 400 с.
7. Строкова В. В., Баскаков П. С., Мальцева К. П. Стабилизация наноразмерных частиц серебра для условий работы в составе водно-дисперсионных лакокрасочных материалов // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. – 2016. – № 4. – С. 84–88.
8. Баскаков П. С., Строкова В. В., Мальцева К. П. Влияние щелочного воздействия на свойства акриловых и стирол-акриловых дисперсий для водных лакокрасочных материалов // Строительные материалы. – 2015. – № 12. – С. 81–84.
9. Комплексное силоксановое покрытие для супергидрофобизации бетонных поверхностей / М. И. Кожухова, И. Флорес-Вивиан, С. Рао [и др.] // Строительные материалы. – 2014. – № 3. – С. 26–30.
10. Drozdyuk T. A., Frolova M. A., Ayzenshtadt A. M., et al. Van der waals attraction potential for highly dispersed systems of rocks // Приоритеты мировой науки: эксперимент и научная дискуссия: материалы X международной научной конференции. – США: CreateSpace, 2016 – С. 112–116.

REFERENCE

1. Rakhimbaev Sh. M., Tolykina N. M. Metody ocenki korrozionnoj stojkosti cementnyh kompozitov [Methods for evaluating the corrosion resistance of cement composites]. *Vestnik BGTU im. V. G. Shukhova*, 2012, no. 3, pp. 23–24 (in Russian).
2. Yakovlev A. D. *Himija i tehnologija lakokrasochnykh pokrytij: Uchebnik dlja vuzov* [Chemistry and technology of Painted Varnish coatings: Textbook for high schools]. SPb: Khimizdat, 2010, 448 p (in Russian).
3. Nelyubova V. V., Tumashova M. D. K voprosu o modifitsirovanii stroitel'nyh kompozitov biocidnymi komponentami [On the question of modifying the building composites biocidal components]. *Naukoemkie tekhnologii i innovacii: sb. dokladov Yubilejnoj mezhdunar. nauch.-prakt. konf., posvyashchennoj 60-letiyu BGTU im. V. G. Shukhova*. Belgorod: Izd-vo BGTU, 2014, Part 3, pp. 267–269 (in Russian).
4. Khailen V. *Dobavki dlja vodorastvorimykh lakokrasochnykh materialov* [Additives for water-based paints and varnishes]. Moscow: Paint Media, 2011, 176 p (in Russian).
5. Harhardin A. N., Stokova V. V., Kozhuhova M. I. Kriticheskiy razmer mikro- i nanochastich, pri kotorom proyavljajutsja ih neobychnye svojstva [The critical size of micro- and nanoparticles that they exhibit their unusual properties]. *Izvestiya vysshih uchebnykh zavedenij. Stroitel'stvo*. Novosibirsk: Novosibirskij gosudarstvennyj arhitekturno-stroitel'nyj universitet (Sibstrin), 2012, no. 10 (646), pp. 109–115 (in Russian).
6. Lopanov A. N. *Serebro. Fiziko-himicheskie svojstva. Biologicheskaya aktivnost'* [Silver. Physicochemical characteristics. Biological activity]. SPb.: Agat, 2005, 400 p (in Russian).
7. Stokova V. V., Baskakov P. S., Mal'ceva K. P. Stabilizacija nanorazmernykh chastic serebra dlja uslovij raboty v sostave vodno-dispersionnykh lakokrasochnykh materialov [The stabilization of nanoscale silver particles to conditions of work as part of water-dispersion paints and varnishes]. *Vestnik BGTU im. V. G. Shukhova*, 2016, no. 4, pp. 84–88 (in Russian).
8. Baskakov P. S., Stokova V. V., Mal'ceva K. P. Vlijanie shhelochnogo vozdejstvija na svojstva vkrilovyh i stirolo-akrilovyh dispersij dlja vodnykh lakokrasochnykh materialov [Influence of alkaline effect on the properties of acrylic and styrene-acrylic dispersible aqueous paint materials]. *Stroitel'nye materialy*, 2015, № 12, pp. 81–84 (in Russian).
9. Kozhukhova M. I., Flores-Vivian I., Rao S., et al. Kompleksnoe siloksanovoe pokrytie dlja supergidrofobizacii betonnykh poverhnostej [Complex siloxane coating for superhydrophobization of concrete surfaces]. *Stroitel'nye materialy*, 2014, no. 3, pp. 26–30 (in Russian).
10. Drozdyuk T. A., Frolova M. A., Ayzenshtadt A. M., et al. Van der waals attraction potential for highly dispersed systems of rocks. *Prioritety mirovoj nauki: e'ksperiment i nauchnaya diskussiya: materialy X mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii*. SSHA: CreateSpace, 2016, pp. 112–116.