

БАКТЕРИЦИДНЫЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ КЕРАМОГРАНИТА

И.А. Левицкий

профессор кафедры технологии стекла и керамики Белорусского государственного технологического университета, д.т.н.

А.Н. Шиманская

Научный сотрудник кафедры технологии стекла и керамики Белорусского государственного технологического университета, к.т.н.

В последнее время большое внимание уделяется созданию и использованию в различных отраслях промышленности и быту антибактериальных материалов. Актуальность создания антибактериальных глазурных покрытий плиток для полов связана с недостаточной эффективностью известных решений по борьбе с размножением болезнетворных бактерий. Такие материалы рекомендуется преимущественно использовать в лечебных учреждениях, поликлиниках, бассейнах, объектах пищевой промышленности для борьбы с различными бактериальными штаммами, обладающими значительной устойчивостью к действию антибиотиков, антисептиков, дезинфектантов и стерилиантов.

В связи с вышесказанным целью настоящего исследования является установление закономерностей синтеза глазурных покрытий для декорирования керамических плиток, которые обладают требуемыми физико-механическими свойствами и декоративно-эстетическими характеристиками, а также обеспечивают надежную антибактериальную защиту.

Глазурный шликер готовили совместным мокрым помолом компонентов глазурной шихты в шаровой мельнице (Speedy, Италия) до остатка на сите № 0056 в количестве 0,1–0,3 %³ при соотношении материал : мелющие тела : вода, составляющем 1 : 1,5 : 0,5. Полученную суспензию влажностью 30–40 % наносили на высушенный до влажности не более 0,5 % и покрытый ангобом полуфабрикат керамогранита. Заглазурированные опытными составами образцы подвергали обжигу в газопламенной печи типа FMS-2500 (Sacmi, Италия) при температуре (1200±5) °С в течение (50±2) мин в производственных условиях ОАО «Керамин» (г. Минск, Республика Беларусь).

Исследование включало определение цветовых характеристик покрытий по 1000-цветному атласу ВНИИ им. Д. И. Менделеева, блеска

³ Здесь и далее по тексту, если не оговорено особо, приведено массовое содержание, мас. %

и белизны на фотоэлектронном блескомере ФБ-2 (Россия) с использованием в качестве эталона увиолевого стекла и баритовой пластинки соответственно. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) синтезированных глазурей измеряли на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы Netzsch (Германия) в интервале температур 20–400°C, микротвердость – на приборе Wolpert Wilson Instruments (Германия). Рентгенофазовый анализ проводили на установке D8 ADVANCE Brucker (Германия). Микроструктуру глазурных покрытий исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония). Исследование антимикробных свойств глазурных покрытий проводили в лаборатории микробиологии РУП «Научно-практический центр гигиены» (г. Минск, Республика Беларусь) в соответствии с ИСО 22196:2011 к штаммам *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, *Escherichia coli* ATCC 8739.

На первом этапе исследования изучалась возможность синтеза биоцидных глазурных покрытий для керамогранита в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ (серия 1).

Визуальная оценка полученных образцов показала, что синтезированные полуфриттованные глазури обладают преимущественно светло-желтой цветовой гаммой. Блеск синтезированных глазурей составил 14–45 %; белизна – 77–86 %; температурный коэффициент линейного расширения – $(67,3-77,2) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$; микротвердость – 6400–8700 МПа. Термическая стойкость всех глазурей составила 200°C. Химическая устойчивость глазурей по ГОСТ 27180–2001 (воздействие раствора № 3 в течение 6 ч) обеспечивается благодаря формированию ситаллообразной структуры, представленной химически устойчивыми кристаллическими фазами. Степень износостойкости покрытия оптимального состава составляет 3 (1500 оборотов, 7 циклов), что позволяет использовать керамическую плитку с данным покрытием во всех помещениях квартиры, а также небольшого офиса.

Рентгенофазовый и микрозондовый анализы показали, что во всех глазурях диагностируются отдельные скопления игольчатых и шестоватых кристаллов рутила (TiO_2) размером 5–10 мкм, хаотично ориентированные призматические и таблитчатые кристаллы анортита ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) – 10–20 мкм, идиоморфные октаэдрические кристаллы ганита ($\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) – 10–30 мкм и корунд (Al_2O_3).

Для придания антибактериальных свойств глазурному покрытию оптимального состава серии 1 вводились следующие комплексные добавки:

1) гидроксиапатит, полученный жидкофазным синтезом в соответствии с методикой [1] в количестве 4–6 % сверх 100 %. Кроме того,

для приготовления глазури использовалась фритта ОР взамен ОР, отличающаяся от последней содержанием азотнокислого серебра (добавка 1);

2) гидроксипатит, полученный жидкофазным синтезом, в сочетании с хлоридом серебра, введенные в состав глазурной композиции при помоле, при их общем содержании 4–6 % сверх 100 % (добавка 2);

3) апатитовый концентрат (ОАО «Акрон» г. Великий Новгород, Россия, ТУ 2111–001–64700723–2014) в сочетании с хлоридом серебра в количестве 5–6 % сверх 100 %.

Проведенные исследования антибактериальной активности в соответствии с ИСО 22196:2007 представлены в таблице 1.

Таблица 1

Оценка антибактериальной активности полученных образцов

Шифр состава	Антибактериальная активность (Staphylococcus aureus, Escherichia coli)
Покрытие серии 1 оптимального состава без добавок	Отсутствует
Покрытие с добавкой 1	0,255–0,293
Покрытие с добавкой 2	0,200
Покрытие с добавкой 3	1,6–1,7

На втором этапе исследований в качестве биоцидного агента в состав глазури вводился оксид меди. Как известно, медь и некоторые ее сплавы характеризуются ярко выраженной биологической активностью.

Сырьевая композиция для получения металлизированных глазури наряду с полевым шпатом, оксидом меди (II), доломитовой мукой, кварцевым песком, глиноземом, каолином и огнеупорной глиной включала 13–30 % фритты. В глазури серии 2, 4 вводилась фритта 2-154, которая используется на ОАО «Керамин» для получения прозрачных глазурных покрытий для керамогранита и имеет следующий состав, %: SiO₂ – 46,89; CaO + MgO – 39,87; B₂O₃ – 6,45; Al₂O₃ – 3,46; ZrO₂ – 2,10; Na₂O + K₂O – 1,23. Покрытия серии 3 и 5 содержали фритту ОР, применяющуюся в составах глушенных износостойких покрытий.

Визуальная оценка полученных образцов показала, что в исследуемых системах сырьевых материалов формируются качественные покрытия темно-серой и черной цветовой гаммы с ярко выраженным эффектом металлизации. Значения физико-химических свойств

глазурных покрытий серий 2–5 определяли согласно методикам ГОСТ 27180–2001 (таблица 2). Кроме того, синтезированные глазури являются химически стойкими. Поверхность абсолютно всех покрытий не имела каких-либо признаков повреждения, сохранила блеск и целостность после воздействия раствора № 3 в течение 6 ч. Рентгенофазовый анализ показал, что в глазурях серии 2 диагностируются тенорит (CuO) и анортит (CaO·Al₂O₃·2SiO₂), серии 3 – тенорит, анортит и куприт (Cu₂O), серии 4 – тенорит и маггемит (γ-Fe₂O₃), серии 5 – анортит, куприт и тенорит.

Проведенные испытания в заводских условиях ОАО «Керамин» показали реальную возможность использования разработанных покрытий в промышленном производстве.

Таблица 2

Сравнительная характеристика физико-химических и антибактериальных свойств глазурей серий 2–5

Показатели	Значения показателей для глазурей серии			
	2	3	4	5
Цвет покрытий	Черный	Темно-серый	Серовато-черный	Серовато-черный
Фактура поверхности	Полуматовая, блестящая	Матовая	Матовая, полуматовая, блестящая	Матовая, полуматовая
Блеск, %	45–100	16–31	5–100	34–43
Микротвердость, МПа	3900–6100	5100–6800	5800–7800	5400–7100
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^{-7}, K^{-1}$	84,9–89,5	67,9–74,6	58,7–72,1	59,0–73,1
Термостойкость, °С	100–200	150–200	125–150	125–150
Степень износостойкости	1	2	1–2	2
Антибактериальная активность (Staphylococcus aureus, Escherichia coli)	2,56–2,89	0,64	–	–

В результате проведенных исследований разработаны составы биоцидных глазурных покрытий для керамогранита, благодаря чему применение керамических плиток, декорированных разработанными составами глазурных композиций, обеспечит надежную антибактериальную защиту в отношении штаммов Staphylococcus aureus ATCC 6538 и Escherichia coli ATCC 8739.

Преимуществами синтезированных глазурей по сравнению с зарубежными аналогами являются следующие:

– стоимость состава металлизированной глазури в 6 раз ниже производственного аналога, импортируемого из Испании;

– в отличие от металлизированной глазури (Испания), применяющейся на ОАО «Керамин», предложенная обладает антибактериальным эффектом;

– стоимость комплексной добавки, необходимой для получения 1 м² глазурованных плиток для полов, обладающих антибактериальными свойствами, составляет 1,0–1,4 долл. США, что вдвое ниже стоимости используемой на предприятии ОАО «Керамин»;

– физико-химические свойства и декоративные характеристики глазурных покрытий соответствуют мировым аналогам.

Литература

1. Получение порошка гидроксиапатита в ходе жидкофазного синтеза / Т. И. Гузеева [и др.] // Изв. Том. политехн. ун-та. – 2009. – Т. 315, № 3. – С. 47–50.