

В. А. ДОБЫШ<sup>1</sup>, М. А. ЛОЙКО<sup>2</sup>, Н. В. КОКТЫШ<sup>1</sup>, Л. И. АНТОНОВСКАЯ<sup>3</sup>ПОЛИМЕРНЫЕ БИОЦИДЫ ДЛЯ ВОДНО-ДИСПЕРСИОННЫХ  
ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ<sup>1</sup>Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск,<sup>2</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск,<sup>3</sup>Белорусский государственный технологический университет, Минск

Водоразбавляемые лакокрасочные материалы (ЛКМ) признаны экологически чистыми и прочно завоевали мировой рынок. Потребителям таких продуктов хорошо известно, что органические компоненты водно-дисперсионных (ВД) ЛКМ подвержены микробиологическому поражению, так как условия их производства, хранения и транспортирования благоприятны для роста различных микроорганизмов. Особенно агрессивными из-за физиологических и биохимических особенностей, а потому и более опасными считаются плесневые грибы рода *Aspergillums* и *Penicillium*. Микробное заражение лакокрасочной продукции и развитие в жидкой фазе бактерий или грибов приводит к появлению неприятного запаха, изменению цвета, расслоению, снижению вязкости и рН. В результате всех этих явлений ВД ЛКМ становятся непригодными к использованию [1].

Для защиты ВД ЛКМ разработан широкий ассортимент препаратов, обладающих биоцидными свойствами [2]. Однако в процессе эксплуатации покрытий на основе водоразбавляемых ЛКМ происходит выщелачивание фунгицидов, их испарение, фотохимическая деструкция или взаимодействие с другими компонентами покрытия и подложкой, в результате чего активность биоцида снижается. Поэтому часто биоциды, хорошо предохраняющие водоразбавляемые ЛКМ при хранении, неспособны к длительной защите лакокрасочных покрытий на их основе. Одной из возможностей создания эффективных антимикробных средств с пролонгированным действием является их микрокапсулирование. Другой путь – использование биологически активных полимеров, совместимых с пленкообразующими олигомерами ЛКМ. Полимерные биоциды имеют ряд несомненных преимуществ по сравнению с низкомолекулярными аналогами. Они обладают низкими токсикологическими свойствами, не меняют эксплуатационные характеристики покрытий.

В настоящее время широко используются полимерные биоциды, содержащие гуанидиновые группы. Это препараты на основе гидрохлорида полигексаметиленгуанидина (ПГМГ·ГХ) (фунгицид-П, метацид, полисепт, биор 1, биопаг) и фосфата полигексаметиленгуанидина (ПГМГ·Ф) (дегуфос, фогуцид, фосфопаг), удовлетворяющие многим требованиям, предъявляемым к биоцидам для водоразбавляемых ЛКМ. Они малотоксичны по отношению к теплокровным, нелетучи, хорошо растворимы в воде, не имеют цвета и запаха, устойчивы при хранении и обладают высокой активностью по отношению к различного рода микроорганизмам [3].

Цель настоящей работы – исследование производных полигексаметиленгуанидина в качестве биоцидных добавок в водно-дисперсионные стирол-акриловые краски, изучение эксплуатационных и физико-химических свойств модифицированных ЛКМ, а также их антибактериальной и антифунгальной активности.

**Экспериментальная часть.** Гидрохлорид, фосфат и основание ПГМГ синтезировали по методикам, описанным в работах [4, 5].

Фунгицидные добавки вводили в виде водных растворов солей и основания ПГМГ в определенном количестве, согласно табл. 1, добавляя небольшими порциями в ВД краску отечественного производства «ООО Сплендор» при комнатной температуре и перемешивая со скоростью 500 об/мин в течение 20 мин.

Т а б л и ц а 1. Образцы водно-дисперсионной краски

Номер образца	Фунгицидная добавка к краске «Сплендор»	Количество добавки, мас.%
1	20%-ная суспензия основания ПГМГ	2,5
2	20%-ный раствор ПГМГ·ГХ	
3	20%-ный раствор ПГМГ·Ф	

В качестве контрольного образца использовали краску «Сплендор» (К) без фунгицидных добавок.

Эксплуатационные и физико-химические свойства образцов красок с биоцидными добавками – показатель рН, сухой остаток, укрывистость, время высыхания, адгезию, паропроницаемость, стойкость определяли по методикам межгосударственных стандартов, представленных в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Показатели и методы испытания образцов красок

Наименование показателя	Метод испытания
Массовая доля нелетучих веществ, %	ГОСТ 28196–89
рН краски	ГОСТ 17537, ГОСТ 28196–89
Укрывистость высушенной пленки, г/м <sup>2</sup>	ГОСТ 8784, ГОСТ 28196–89
Время высыхания до степени 3 при температуре (20±2) °С, мин	ГОСТ 19007
Адгезия покрытия, МПа	ГОСТ 27325–87
Паропроницаемость пленки, кг·м <sup>-2</sup> ·ч <sup>-1</sup> ·Па <sup>-1</sup>	ИСО 7783
Стойкость пленки к статическому действию воды, ч	ГОСТ 9.403, ГОСТ 28196–89

Для определения устойчивости ВД красок к микробиологическому разрушению использовали следующие тест-культуры микроорганизмов: мицелиальные грибы *Aspergillus niger*; санитарно-показательные бактерии *Staphylococcus aureus*; широко распространенные в окружающей среде бактерии *Pseudomonas fluorescens*.

Применяли диффузионный метод исследования. Для этого 100 мкл образцов краски вносили в лунки в толще агара, инокулированного тест-культурами. Выдерживали посевы в течение одного часа в холодильнике для диффузии веществ в агар, а затем помещали в термостат и выдерживали 48 ч при температуре 30 °С. Определяли ширину зон ингибирования роста микроорганизмов, которая служит показателем антимикробных свойств образцов. Бактерии вносили в питательный агар глубинным посевом (10<sup>5</sup> КОЕ/мл), споровые суспензии мицелиальных грибов (зеркальце бактериологической петли в 1 мл воды) заседали на поверхность сусло-агара методом Коха.

**Результаты и их обсуждение.** Эксплуатационные свойства образцов ВД красок и физико-механические свойства покрытий на их основе, определенные в ходе исследования, представлены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3. Свойства водно-дисперсионных красок с фунгицидными добавками

Показатель	Номер образца	1	2	3	К
		20%-ная суспензия основания ПГМГ	20%-ный раствор ПГМГ-ГХ	20%-ный раствор ПГМГ-Ф	–
Внешний вид пленки		Ровная однородная матовая поверхность			
Массовая доля нелетучих веществ, %		53,0	52,7	52,9	53,7
рН краски		9,5	8,6	8,6	9,1
Укрывистость высушенной пленки, г/м <sup>2</sup>		69,1	67,6	67,7	67,4
Стойкость пленки к статическому действию воды, ч		240	240	240	216
Стойкость пленки к статическому действию 0,5%-ного раствора моющего средства, ч		24	24	24	24
Время высыхания до степени 3 при температуре (20±2) °С, мин		59	57	58	54
Адгезия покрытия, МПа		4,9	5,0	5,3	4,4
Паропроницаемость пленки, кг·м <sup>-2</sup> ·ч <sup>-1</sup> ·Па <sup>-1</sup>		3,0·10 <sup>-9</sup>	3,8·10 <sup>-9</sup>	3,9·10 <sup>-9</sup>	2,8·10 <sup>-9</sup>

Анализируя вычисленные значения массовой доли нелетучих веществ (табл. 3) в образцах краски можно сделать вывод, что введение 20%-ных растворов и суспензии производных полигексаметиленгуанидина в ЛКМ в количестве 2,5 мас.% практически не влияет на численное значение сухого остатка ВД краски.

Показатель концентрации ионов водорода образцов 2 и 3, в которых фунгицидные добавки представляют собой соли ПГМГ, соответствует интервалу нормативных значений и незначительно отличается от промышленно производимой ВД краски, а рН образца краски с добавкой основания ПГМГ несколько превышает гостированный показатель 8,0–9,4 (ГОСТ 28196–89).

Расхождения между значениями укрывистости всех образцов краски не превышают допустимых значений (5%), что подтверждает теоретические предположения об отсутствии влияния вида биоцидной добавки на данное свойство ЛКМ.

Время высыхания до степени 3 при (20±2) °С образцов краски с новыми биоцидными добавками меняется незначительно в пределах 15% (погрешности измерения). Некоторое возрастание времени высыхания по сравнению с промышленной краской у образцов 1–3 наблюдается, вероятнее всего, из-за увеличения водорастворимой полимерной фракции, что сказывается на вязкости дисперсии.

Полученные в ходе испытаний данные по адгезии лакокрасочных покрытий показывают, что величина адгезии различных покрытий к деревянной подложке достаточно высока. У образцов краски с до-

бавками солей ПГМГ адгезия выше, чем у образца с добавкой суспензии основания ПГМГ и у исходного ЛКМ. Такую корреляцию адгезионных свойств покрытий можно объяснить тем, что фунгицидные добавки на основе ПГМГ содержат неполярные гидрофобные (гексаметиленовые) и полярные гидрофильные (гуанидиновые) фрагменты и обладают свойствами поверхностно-активных веществ [6]. Таким образом, чем выше полярность гуанидиновых фрагментов, входящих в состав молекулы ПАВ, тем больше снижается поверхностное натяжение, что позволяет ЛКМ лучше смачивать подложку.

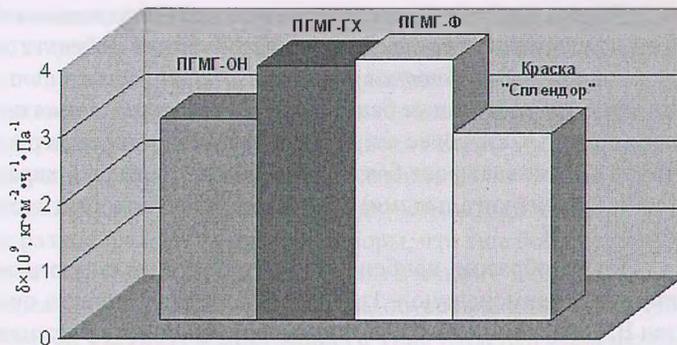


Рис. 1. Паропроницаемость покрытий

Из результатов определения паропроницаемости покрытий (табл. 3) следует, что природа фунгицидов не оказывает существенного влияния на паропроницаемость получаемых пленок. В то же время введение в краску гидрофильных добавок повышает способность покрытий пропускать парообразную воду, данная зависимость прослеживается и при проведении исследований, что показано на рис. 1. Таким образом, паропроницаемость покрытий с применением в качестве фунгицида водных растворов полимеров с сильно полярными фрагментами (ПГМГ·Ф и ПГМГ·ГХ) выше, чем у покрытия из промышленной краски и краски с менее полярной и ограничено растворимой в воде добавкой (основание ПГМГ). Бициды на основе ПГМГ·Ф и ПГМГ·ГХ способствуют формированию «дышащих» покрытий.

Испытания покрытий на стойкость к статическому действию различных жидкостей показали, что двухслойные покрытия с толщиной (90±5) мкм, сформированные из водно-дисперсионной краски с добавками различных производных полигексаметиленгуанидина, не уступают контрольному образцу в устойчивости к статическому воздействию некоторых жидкостей.

После 48 ч воздействия 0,5%-ного раствора моющего средства «Vizir» у всех образцов наблюдается изменение защитных свойств: образование пузырей и отслоение покрытия, поэтому стойкость покрытий к статическому воздействию раствора моющего средства составила 24 ч. Сформированные покрытия выдерживают 240 ч статического воздействия воды без изменения защитных свойств, однако декоративные свойства контрольного образца ухудшаются: появляется желтый оттенок. Из этого следует, что полученные в ходе выполнения исследования лакокрасочные композиции с новыми биоцидными добавками обладают лучшей стойкостью к статическому воздействию воды, так как на поверхности сформированных из них покрытий рост микроорганизмов, влияющих в первую очередь на декоративные свойства, замедляется.

Результаты определения фунгистатических свойств образцов красок диффузионным методом приведены на рис. 2, а, которые позволяют сделать вывод, что все опытные образцы превосходят контрольный по антифунгальной активности. При этом можно составить ряд, в котором образцы расположены по ухудшению антифунгальных свойств: 3 → 2 → 1 → К. Следует заметить, что зоны ингибирования роста вокруг образцов 2 и 3 сохранили свои границы даже после инкубирования посевов в течение недели, что свидетельствует об их выраженных фунгистатических свойствах.

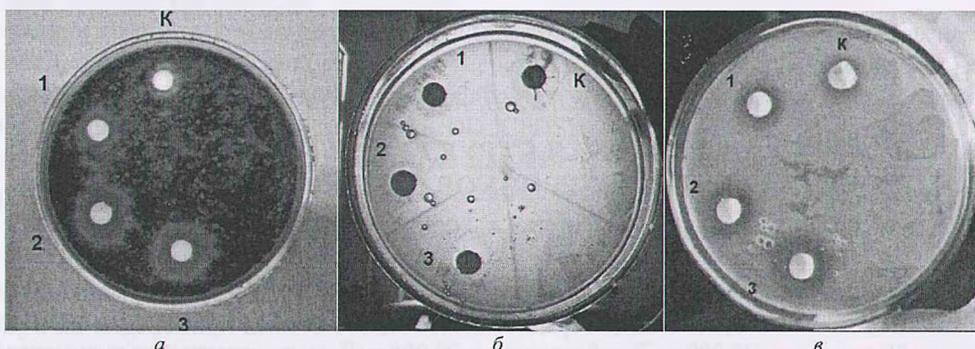


Рис. 2. Зоны подавления роста грибов и бактерий вокруг лунок с образцами краски: а – грибы *Aspergillus niger*; б – бактерии *Pseudomonas fluorescens*; в – бактерии *Staphylococcus aureus*. 1 – краска с биоцидной добавкой основания ПГМГ; 2 – краска с биоцидной добавкой ПГМГ·ГХ; 3 – краска с биоцидной добавкой ПГМГ·Ф; К – контрольный образец краски

На рис. 2, б и в приведены результаты определения бактериостатических свойств образцов краски в диффузионных тестах. Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие заключения, что бактерии *Pseudomonas fluorescens* малочувствительны к исследованным образцам, в то время как санитарно-показательные бактерии *Staphylococcus aureus* проявляют выраженную чувствительность, о чем свидетельствуют более широкие зоны ингибирования роста. Как и по отношению к грибам, наиболее активно сдерживает рост бактерий образец 3, который характеризуется универсальными (антибактериальными и антифунгальными) свойствами. Бактериостатические свойства образцов краски убывают в ряду: 3→2→1→К.

Таким образом, наибольшую антибактериальную и антифунгальную активность проявляет образец краски 3, наименьшую – 1. Образец 2 характеризуется промежуточной активностью. Контрольный образец ВД краски также проявляет слабую биоцидную активность.

**Выводы.** Анализ эксплуатационных свойств ЛКМ и данных об их стойкости к микробиологическому разрушению позволяет сделать вывод, что наиболее эффективной биоцидной добавкой является фосфат ПГМГ. Краска с добавкой ПГМГ·Ф обладает универсальными (антибактериальными и антифунгальными) свойствами и в то же время ее технологические свойства полностью соответствуют нормативным, а физико-механические свойства покрытий из ЛКМ с добавкой ПГМГ·Ф не уступают покрытиям на основе промышленно производимой краски. Водно-дисперсионная стирол-акриловая краска с добавкой ПГМГ·ГХ несколько уступает краске с добавкой ПГМГ·Ф по биоцидным и физико-механическим свойствам. Однако процесс синтеза ПГМГ·ГХ протекает через меньшее количество стадий по сравнению с получением ПГМГ·Ф, поэтому в случае более низких требований к стойкости краски к микробиологическому разрушению целесообразнее использовать ПГМГ·ГХ. Это позволит достигнуть оптимального сочетания эксплуатационных свойств ВД красок и затрат на их производство.

### Литература

1. Sauer F. // Лакокрасочная промышленность. 2009. № 8. С. 16–18.
2. Gillat J. // Лакокрасочные материалы и их применение. 2006. № 4. С. 10–16.
3. Кузнецова Н. В. // Снабженец. 2002. №6. С. 63–67.
4. Пат. 12656, РБ, 2009.
5. Пат. 13600, РБ, 2010.
6. Воинцева И. И., Гембицкий П. А. Полигуанидины – дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы. М.: ЛКМ-пресс, 2009.

V. A. DOBYSH, M. A. LOYKO, N. V. KOKTYSH, L. I. ANTANOUSKAYA

### POLYMERIC BIOCIDES FOR THE WATER-DISPERSION PAINT MATERIALS

#### Summary

The performance and biocidal properties of water-dispersion styrene-acrylic paints containing in the structure polymeric polyhexamethyleneguanidine biocides were studied. Found that the most effective biocide additive is polyhexamethyleneguanidine phosphate. The administration of biocidal component does not change the operational characteristics of the formed films.

УДК 621.318.1

А. А. ЗАТЮПО, Л. А. БАШКИРОВ

### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МУЛЬТИФЕРРОИКОВ СИСТЕМЫ $\text{BiFeO}_3\text{--LaCoO}_3$

Белорусский государственный технологический университет, Минск

**Введение.** В настоящее время значительно вырос интерес к изучению веществ с аномальными электрическими и магнитными свойствами, который вызван возможностями применения их в устройствах, использующих взаимное влияние магнитных и электрических сигналов. Данные вещества называют мультиферроиками или сегнетомагнетиками. Связь между магнитной и электрической подсистемами в сегнетомагнетиках, проявляющаяся в виде магнитоэлектрических эффектов, предоставляет возможность с помощью электрического поля управлять магнитными свойствами материала и, наоборот, осуществлять модуляцию электрических свойств магнитным полем. Все это позволяет говорить о том, что мульт-