

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи  
УДК 667.64:620.193.82

**САБАДАХА**  
Елена Николаевна

**ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ  
С ПОВЫШЕННЫМИ БИОЗАЩИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

по специальности 05.16.09 – Материаловедение (химическая промышленность)

Минск, 2010

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет»

Научный руководитель

**Прокопчук Н. Р.**, член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Официальные оппоненты:

**Кошевар В. Д.**, доктор химических наук, заведующий лабораторией лакокрасочных и вяжущих материалов Государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии»;

**Щербина Л. А.**, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой химической технологии высокомолекулярных соединений учреждения образования «Могилевский государственный университет продовольствия»

Оппонирующая организация

Государственное научное учреждение «Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого»

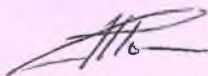
Защита состоится «27» декабря 2010 г. в 16.00 часов на заседании Совета по защите диссертаций Д 02.08.04 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» по адресу: 220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, зал заседаний ученого совета, ауд. 240, к. 4.  
Тел.: 8-(017)226-14-32, факс 8-(017)-227-62-17  
e-mail: root@bstu.unibel.by

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УО «Белорусский государственный технологический университет»

Автореферат разослан «25» ноября 2010 г.

Ученый секретарь

Совета по защите диссертаций  
кандидат химических наук, доцент



Толкач О. Я.

## ВВЕДЕНИЕ

При эксплуатации в естественных условиях лакокрасочные покрытия могут подвергаться микробиологическому повреждению, которое, как правило, сочетается с повреждающим действием физических и химических внешних факторов, вызывающих старение материалов. Наиболее активными агентами биоповреждений на лакокрасочном покрытии являются плесневые грибы. Их защита от разрушительного воздействия плесневых грибов обычно осуществляется введением фунгицидных препаратов в состав композиции. Однако в последнее время наблюдается тенденция ужесточения экологических и медицинских требований к лакокрасочной промышленности и индустрии биоцидов, которая привела к тому, что использование многих высокоэффективных препаратов в составе лакокрасочных материалов ограничено или запрещено.

При разработке рецептур биозащитных лакокрасочных материалов, как правило, не учитывается фунгитоксичность самого материала. Многие компоненты композиции могут сами оказывать влияние на фунгитоксичность покрытия. Некоторые создают благоприятные условия для развития плесневых грибов и иногда стимулируют их рост, тогда как другие могут ингибировать их микробиологическую активность. В последние годы в связи с крайне неблагоприятной экологической ситуацией все большее значение приобретают водно-дисперсионные лакокрасочные материалы, производство и применение которых не связано с использованием токсичных и пожароопасных органических веществ. Однако, несмотря на то, что создаются новые продукты, работы по изучению их грибостойкости и фунгитоксичности в составе покрытий не ведутся.

Приведенные данные определяют актуальность исследований, направленных на повышение биозащитных свойств лакокрасочных покрытий, исходя из способности компонентов композиции влиять на рост и развитие плесневых грибов, что позволит снизить количество фунгицидных добавок в составе композиции либо исключить их введение.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами.** Диссертационная работа выполнялась в соответствии с приоритетными направлениями фундаментальных (раздел 3, п. 3.7 синтез материалов с комплексом особых свойств) и прикладных (раздел 3, п. 3.14 новые композиционные материалы для жилищно-гражданского строительства) научных исследований Республики Беларусь на 2006-201

БІБЛІЯТЭКА  
Беларускага дзяржаўнага  
тэхналагічнага ўніверсітэту

1417 ар

лением Совета Министров Республики Беларусь от 17.05.2005, №12, а также в рамках темы ГБ 26-06 «Разработка технических и физико-химических основ получения органических веществ, материалов и изделий целевого назначения» (2006-2010 г.).

**Цель и задачи исследования.** Целью работы является установление влияния пленкообразующих, пигментов, наполнителей и защищаемой поверхности на устойчивость лакокрасочных покрытий к плесневому поражению.

Для достижения поставленной цели потребовалось решить следующие основные задачи:

- провести анализ современного состояния исследований в области биостойкости и биоповреждаемости основных компонентов лакокрасочной композиции, в области биоцидных добавок и нормативных правил и требований к упаковке и маркировке, при их использовании;
- изучить характер разрушения водно-дисперсионного пленкообразователя агентами биологического повреждения;
- исследовать способность пигментов и наполнителей в составе лакокрасочной композиции влиять на рост и развитие плесневых грибов;
- разработать рецептуру биозащитного лакокрасочного материала;
- осуществить опытно-промышленные испытания биозащитного лакокрасочного материала и произвести комплексную оценку свойств лакокрасочной композиции и покрытия на его основе.

Объектами исследования являлись основные компоненты лакокрасочной композиции: пленкообразователь, пигменты и наполнители. Предметом исследования – влияние основных компонентов лакокрасочного материала на грибостойкость, укрывистость и паропроницаемость покрытий.

#### **Положения, выносимые на защиту.**

1. Процессы, происходящие в пленкообразующем под воздействием продуктов жизнедеятельности грибов.

2. Совокупность экспериментальных данных по раздельному и совместному влиянию основных компонентов лакокрасочной композиции на фунгитоксичность покрытия.

3. Сравнительные испытания по определению грибостойкости модельных лакокрасочных композиций на основе одного типа сополимера в форме водной дисперсии и органоразбавляемой полуфабрикатной смолы.

4. Рецептура биозащитного лакокрасочного материала, способного ингибировать рост плесневых грибов без введения биоцидной добавки.

5. Способ снижения количеств биоцидной добавки за счет увеличения ингибирующей способности базовой рецептуры.

**Личный вклад соискателя.** Автор принимал непосредственное участие в постановке задач исследования, анализе научной и патентной литературы, планировании эксперимента, получении экспериментальных данных, их математической обработке и интерпритации. Результаты работы обсуждены с научным руководителем и опубликованы в совместных статьях.

**Апробация результатов диссертации.** Основные результаты научных исследований доложены на следующих научно-технических конференциях: Международная научная конференция «Современное состояние и перспективы развития микробиологии и биотехнологии» (Минск – Раков, 2006), Международная научная конференция молодых ученых «Молодежь в науке-2006» (Минск, 2006), Международный отраслевой форум «Современные лакокрасочные материалы в Беларуси – 2008» (Минск, 2008), IV Гомельской региональной конференции молодых ученых «Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования» (Гомель, 2008), 72-ая научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов по итогам НИР (Минск, 2008), Международная научная конференция молодых ученых «Молодежь в науке-2009» (Минск, 2009), 73-ая научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов по итогам НИР (Минск, 2009), Международная научно-техническая конференция «Наука и технология строительных материалов: состояние и перспективы их развития» (Минск, 2009); Международная научно-техническая конференция «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов» (Минск, 2009), 74-ая научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов по итогам НИР (Минск, 2010); II международная конференция российского химического общества им. Д.И. Менделеева «Инновационные химические технологии и биотехнологии материалов и продуктов» (Москва, 2010).

**Опубликованность результатов диссертации.** По результатам исследований опубликовано 15 научных работ, в том числе 7 статей в научных журналах, 4 полных текста докладов в материалах конференций, 3 – в тезисах докладов, подана заявка на патент. Общий объем публикаций составляет 2,31 авторского листа, по перечню, утвержденному ВАК и 2,32 авторского листа других публикаций.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, четырех глав, заключения, списка литературы и приложений. Содержание работы изложено на 144 с., из которых 33 с. занимают 53 иллюстрации и 20 таблиц, 11 с. – список использованных литера-

турных источников, включающий 136 наименований, из которых 15 – собственные публикации соискателя, приложения на 19 с.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Первая глава** посвящена анализу состояния исследований в области биостойкости и биоповреждаемости основных компонентов лакокрасочной композиции, в области биоцидных добавок и нормативных правил и требований к упаковке и маркировке при их использовании. Показано, что компоненты лакокрасочной композиции имеют различную грибостойкость в зависимости от их химической структуры и физического состояния и могут стимулировать или ингибировать рост и развитие плесневых грибов на покрытии. Отмечено, что, несмотря на обилие биоцидных добавок, не существует универсального биоцида, который может полностью соответствовать всем требованиям. Часто выбор пленочного консерванта превращается в попытку минимизировать негативный эффект отдельных веществ, но отнюдь не является наилучшим выбором для конкретной композиции. Ужесточение экологических и медицинских требований к лакокрасочной промышленности и индустрии биоцидов привело к тому, что использование многих высокоэффективных препаратов в составе лакокрасочных материалов ограничено или запрещено. Разработка новых активных веществ потребует больших затрат на исследования и регистрацию новых продуктов, а экономическая составляющая является одним из решающих факторов для производителей, чтобы принять решение о полной поддержке активного вещества и рецептуры для регистрации по конкретному типу продукта.

Обозначенные проблемы в области биозащиты лакокрасочных материалов вызвали необходимость проведения исследований в рамках настоящей диссертационной работы, позволили сформулировать ее цели и задачи.

**Во второй главе** описаны объекты и методы исследования, приведены данные об используемых материалах и оборудовании.

Для исследования были выбран ряд дисперсий различных торговых марок, наиболее часто используемых производителями лакокрасочной продукции в Республике Беларусь, для производства лакокрасочных материалов по минеральным (бетон, штукатурка, шпатлевка, кирпич и т.д.) и деревянным поверхностям. В качестве пигментов использовали продукты, отвечающие комплексу физических, химических, технических, экономических и санитарно-гигиенических требований: диоксид титана, оксид и сульфид цинка, литопон; в качестве наполнителей – мел, кальцит, барит, слюду, тальк и каолин.

Для исследования фунгитоксичности пигментов и наполнителей в составе лакокрасочного покрытия использовали модельную лакокрасочную

композицию, которая содержала в своем составе 30%\* пигмента или наполнителя, 20% воды и 50% водно-дисперсионного пленкообразователя.

Изучение совместного воздействия компонентов на фунгитоксичность лакокрасочных покрытий осуществлялась с помощью экспресс-методики оценки эффективности защиты материалов от плесневых грибов «агаровая сетка». Эта методика позволила определить отсутствие фунгитоксичности у испытуемых образцов уже через 1 сутки, также моделировала условия роста плесневых грибов, максимально приближенные к реальным.

Для изучения процессов, происходящих в полимерной пленке после агрессивного воздействия продуктов жизнедеятельности плесневых грибов, исследовали изменение прочности при разрыве и относительного удлинения свободной пленки в соответствии с ГОСТ 14236 на разрывной машине Р-05, золь-гель фракцию.

Планирование эксперимента при разработке биозащитного лакокрасочного материала осуществлялось при помощи методики Шеффе.

Для оценки качества исследуемых лакокрасочных материалов были применены стандартные методы измерения показателей. С целью исследования биозащитных свойств покрытий использовалась методика по ГОСТ 9.050, а также метод «агаровой сетки». Структурные изменения лакокрасочного материала, происходящие под влиянием агентов биологического повреждения, исследовали на ИК-Фурье спектрометре (Thermo Nicolet, США).

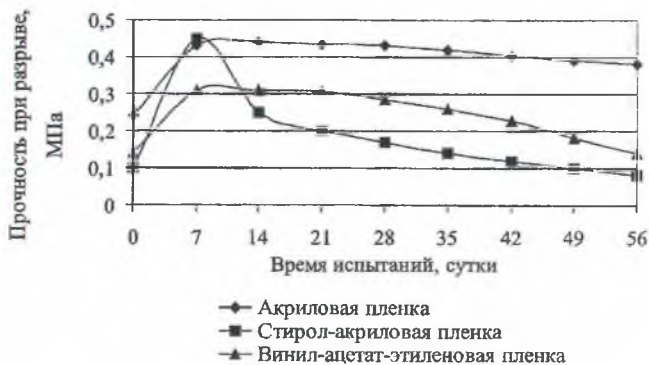
Обработку экспериментальных результатов выполняли методами математической статистики с применением пакета стандартных программ.

**Третья глава** посвящена исследованию процессов, происходящих в системе «плесневые грибы – лакокрасочное покрытие».

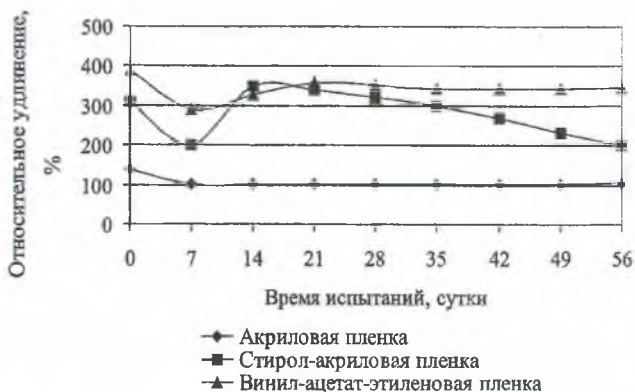
Для исследования процессов, происходящих в пленке под воздействием продуктов жизнедеятельности плесневых грибов (органических кислот и ферментов), свободные пленки связующих подвергали воздействию грибов *Aspergillus niger*, *Penicillium Funiculosum*, *Alternaria Alternata* по экспресс-методике «агаровая сетка». Параллельно в одних и тех же условиях выдерживали сами пленки, пленки с агаризованной средой без инокулята, пленки со средой и плесневыми грибами. Установлено, что в фазе активного роста и развития плесневых грибов, которая характеризуется максимальным выделением органических кислот и ферментов (в проводимых исследованиях фаза длилась 7 суток) в акриловом (Axilat D 2600), стирол-акриловом (Примал СМ 219N) и винил-ацетат-этиленовом (Mowilith LDM 1780) пленкообра-

\* Здесь и далее по тексту, если не указывается особо, приведено массовое содержание.

зователях происходили процессы структурирования, что подтверждалось увеличением прочности при разрыве акриловой пленки в 1,8 раз, стирол-акриловой – в 4,5 раза, винил-ацетат-этиленовой – в 2 раза и снижением относительного удлинения в 1,4, 1,5 и 1,4 раза соответственно (рисунки 1 и 2).



**Рисунок 1 – Зависимость прочности при растяжении пленкообразователей от времени воздействия плесневых грибов**



**Рисунок 2 – Зависимость относительного удлинения пленкообразователей от времени воздействия плесневых грибов**

Увеличение содержания гель-фракции на 10% у акрилата, на 70% у стирол-акрилата и на 73% у винил-ацетат-этилена также подтверждали процессы структурирования пленки (таблица 1). ИК-спектроскопические исследования показали возможность процессов структурирования по функциональным группам полимеров.



Структурирование адгезированного покрытия под воздействием продуктов жизнедеятельности плесневых грибов приводит к образованию внутренних напряжений в покрытии, действие которых усугубляется кислородом, влагой и водой, что приводит к появлению трещин, отслаиванию и к потере защитно-декоративной функции лакокрасочного покрытия. Сшивание пленкообразователей привело к увеличению влагопоглощающей способности стирол-акрилового и винил-ацетат-этиленового пленкообразователей в 1,3 и 1,5 раза соответственно (рисунок 3). У пленки на основе акрилового сополимера оно менялось незначительно. Увеличение влагопоглощающей способности снижает прочность и долговечность пленки, облегчает растрескивание вследствие уменьшения межмолекулярных взаимодействий и еще больше способствует развитию плесневых грибов.

Таблица 1 – Значения гель-фракции пленок после воздействия плесневых грибов

Пленкообразователь	Время воздействия плесневых грибов, сут	Гель, %
Акриловый	0	70,29
	7	80,12
	14	74,71
	56	72,14
Стирол-акриловый	0	0
	7	71,12
	14	0
	56	0
Винил-ацетат-этиленовый	0	0
	7	72,98
	14	69,74
	56	1,13

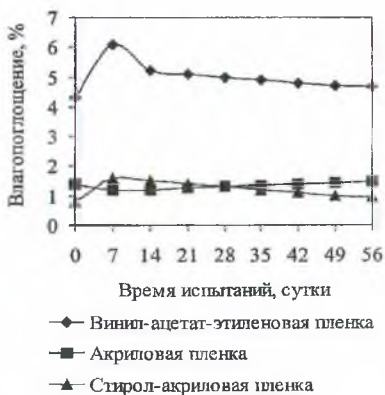


Рисунок 3 – Кинетика влагопоглощения пленок после воздействия плесневых грибов

При дальнейшем воздействии микроорганизмов (более 7 суток) содержание гель-фракции снижалось, а физико-механические характеристики пленок постепенно ухудшались. У испытуемых в параллельных условиях пленок с агаром и без него все показатели менялись в рамках погрешности измерений.

Лучшую грибостойкость показала пленка на основе акрилового сополимера. Следует отметить, что степень изменения физико-механических характеристик пленки зависит от места, и условий применения, поскольку видовой состав грибов, поражающий покрытие, специфичен и будет сочетаться с повреждающим действием внешних факторов.

Исследована способность пигментов и наполнителя в составе модельной композиции влиять на рост и развитие плесневых грибов. Установлено,

что диоксид титана незначительно влиял на ингибирующую способность покрытий (увеличил длительность лаг-фазы гриба на 1 сутки в десяти модельных композициях). Наибольшую фунгитоксичность с водно-дисперсионными пленкообразователями проявил оксид цинка. Споры гриба остались без видимых изменений в течение всего периода испытаний практически на всех покрытиях, за исключением композиций на основе Finndisp A2001, Finndisp A10, Axilat 2802 A, Примал СМ 219N, где наблюдалось лишь временное ингибирование роста, лаг-фаза *Aspergillus niger* составила 2–4 суток. В композициях, содержащих литопон и сульфид цинка, антигрибные свойства полностью отсутствовали, что связано с меньшим содержанием ионов цинка в пигментах (литопон содержит 20% цинка, сульфид цинка – 67,1%, а цинковые белила – 80%), следовательно, в лакокрасочной композиции (количество цинка в покрытии с цинковыми белилами составило 24%, сульфидом цинка – 20,13%, литопоном – 6%).

Известно, что в результате воздействия биоцида на организм последний погибает, однако во многих случаях при меньших дозах и концентрациях биоциды оказывают на живые организмы не летальное, а стимулирующее действие. В проводимых исследованиях подобный эффект проявился в покрытиях, содержащих сульфид цинка. Практически на всех пленках (исключение Axilat 2802 A) спустя 1 сутки невооруженным взглядом был виден более густой и высокий воздушный мицелий по сравнению с газоном в культуре контроля и спороношение.

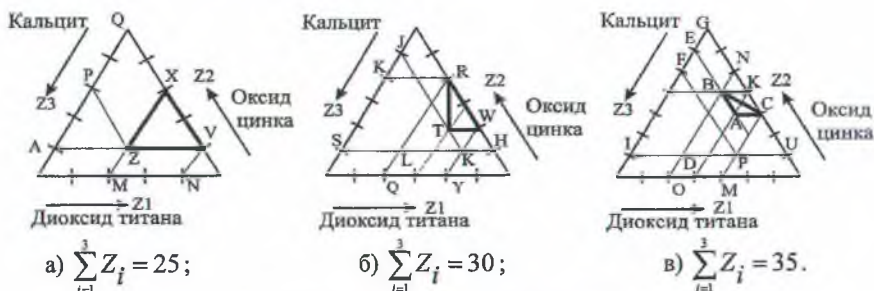
Проведенные исследования по сравнению фунгитоксичных свойств покрытий модельной композиции на основе одного типа сополимера (стирол-акрилата) в виде водной дисперсии и органоразбавляемой полуфабрикатной смолы показали, что способность пигментов ингибировать рост и развитие плесневых грибов в составе лакокрасочной композиции определяется, в значительной мере, химическим строением пленкообразователя. Длительность лаг-фазы органоразбавляемых модельных композиций, содержащих диоксид титана, оксид и сульфид цинка, литопон, самого пленкообразователя и контрольного образца составила 1 сутки. Органоразбавляемая смола на основе стирол-акрилового полимера обладала высоким кислотным числом – 10 мг КОН/г. При взаимодействии карбоксильных групп пленкообразователя с оксидом цинка образовались соли – мыла. Недиссоциированные соли и ионы металлов токсичных по отношению к грибам, образующие комплексы, обычно менее токсичны, чем свободные ионы в тех же концентрациях. Следовательно, количество ионов цинка было недостаточно для полного ингибирования плесневого гриба. По той же причине не наблюдалась стимуляции грибного роста на покрытии, содержащем сульфид цинка.

По сравнению с пигментами, наполнители либо снижали биозащитные свойства покрытий либо не оказывали никакого влияния на фунгитоксичность пленки. Связано это с тем, что металлы, входящие в состав наполнителей, не токсичны по отношению к микроорганизмам, кроме того, некоторые наполнители могут увеличивать гигроскопичность покрытия, тем самым способствовать интенсивному развитию микроорганизмов.

На основе проведенных исследований были определены компоненты для дальнейшей разработки биозащитного лакокрасочного материала.

**Четвертая глава** посвящена разработке биозащитной композиции и исследованию основных свойств лакокрасочного материала.

Планирование эксперимента осуществлялось с помощью симплекс-решетчатых планов Шеффе для трехкомпонентного симплекса. Для выполнения условия: сумма компонент в каждой точке факторного пространства постоянна, и достижения объемной концентрации пигмента (ОКП) 25–40%об. (для достижения высоких эксплуатационных параметров покрытия) рассматривались три факторных треугольника, в которых сумма пигментов и наполнителя составила 25%, 30% и 35%. В локальных областях факторного пространства накладывались ограничения по двум компонентам: диоксиду титана 10–20% (для обеспечения высокой укрывистости и белизны покрытий) и оксиду цинка 5–20% (в составе модельной композиции на основе Примал АС 261К ингибировал рост гриба в указанных пределах). Третий компонент – кальцит определялся вычитанием из суммы компонент диоксида титана и оксида цинка. В основу симплексной решетки при сумме пигментов 25% положен треугольник ZXV; при 30% – треугольник TRV; при 35% – треугольник ABC (рисунок 4).



**Рисунок 4 – Выделение локальных областей факторного пространства**

Координаты вершин треугольников фиксировались с помощью матриц. На основании матрицы границ локальной области и матрицы эксперимента в относительных единицах внутреннего симплекса в пакете Mathcad вычисляли долю каждого компонента, входящего в рецептуру опытных образцов лакокрасочных материалов, в натуральных единицах внешнего симплекса. В

таблице 2 приведены номера исследованных композиций, и состав их пигментной части (под пигментной частью понимались все пигменты и наполнители, входящие в состав композиции) в натуральном выражении.

Таблица 2 – Состав пигментной части исследуемых композиций, %

№ состава	Диоксид титана	Оксид цинка	Кальцит	ОКП, %об.	№ состава	Диоксид титана	Оксид цинка	Кальцит	ОКП, %об.
1	10,00	5,00	10,00	34,6	16	13,30	16,70	0	31,8
2	13,30	5,00	6,70	33,2	17	10,00	20,00	0	30,9
3	16,70	5,00	3,30	31,7	18	13,30	15,05	1,65	32,9
4	20,00	5,00	0	30,3	19	16,70	9,95	3,35	34,7
5	16,70	8,30	0	29,4	20	16,70	11,65	1,65	33,6
6	13,30	11,70	0	28,5	21	15,00	15,00	5,00	38,0
7	10,00	15,00	0	27,6	22	16,65	15,00	3,35	37,4
8	10,00	11,70	3,30	30,1	23	18,35	15,00	1,65	36,8
9	10,00	8,30	6,70	32,5	24	20,00	15,00	0	36,1
10	13,30	8,30	3,40	34,6	25	16,70	16,65	1,65	36,4
11	15,00	10,00	5,00	35,4	26	13,30	18,35	3,35	36,7
12	16,65	10,00	3,35	34,7	27	10,00	20,00	5,00	37,0
13	18,35	10,00	1,65	34,0	28	11,65	18,35	5,00	37,4
14	20,00	10,00	0	33,3	29	13,35	16,65	5,00	37,7
15	16,70	13,30	0	32,6	30	15,00	16,65	3,35	37,1

Кроме пигментной части лакокрасочные композиции содержали 30% акриловой дисперсии Примал АС 261К, диспергатор – натриевая соль поликарбоневой кислоты, пеногаситель – смесь гидрофобных твердых веществ и пеноразрушающих полисилоксанов в полигликоле, ассоциативные неионные загустители на основе полиуретанов, коалесцент 2,2,4–триметил–1,3–пентадиолмоноизобутират.

При исследовании основных свойств тридцати составов с содержанием пигментной части 25, 30 и 35% было установлено, что при увеличении количества диоксида титана укрывающая способность всех исследуемых лакокрасочных покрытий возрастала. Оксид цинка снижал укрывистость, а влияние кальцита определялось составом пигментов в композиции. Способность оксида цинка негативно влиять на исследуемое свойство, несмотря на то, что он имеет достаточно высокий показатель коэффициента преломления (укривистость зависит от различия коэффициентов преломления дисперсии и пигмента) связано с тем, что этот пигмент обладает достаточно низкой укрывистостью и высокой плотностью по сравнению с диоксидом титана и кальцитом. При увеличении содержания оксида цинка в лакокрасочном материале увеличивалась масса, следовательно, расход краски, а укрывистость повысилась незначительно.

При исследовании паропроницаемости покрытий, содержащих 25, 30 и 35% пигментной части, установлено, что на изучаемое свойство в большей степени влиял оксида цинка: при увеличении его содержания паропроницаемость увеличивалась во всех исследуемых составах. Повышение содержания диоксида титана в экспериментальных составах также положительно сказывалось на паропроницаемости покрытий. Увеличение содержания наполнителя негативно отражалось на изучаемом свойстве.

Критическая объемная концентрация пигментов (КОКП) акриловых дисперсий для стандартных пигментов и наполнителей обычно составляет 40–60%об. (в области КОКП резко изменяются реологические свойства лакокрасочных материалов, механические и защитные свойства покрытий; для водно-дисперсионных красок значение КОКП часто находят по резкому увеличению коэффициента паропроницаемости). Коэффициенты паропроницаемости в составах № 21–30 возрастали в большей степени, чем в остальных композициях. Это говорит о том, что ОКП покрытий №21–30 приближались к критической отметке. Таким образом, при дальнейшем наполнении пленки паропроницаемость покрытий будет возрастать, однако другие важные характеристики, которыми должен обладать биозащитный лакокрасочный материал будут ухудшаться. Следовательно, проводить исследования при содержании пигментной части выше 35% и объемной концентрации пигмента выше 38%об. было бы нецелесообразно.

Изучена грибостойкость полученных составов по ГОСТ 9.050 методами 1 (в условиях, исключающих дополнительный источник питания) и 2 (в присутствии источника питания) всех составов в виде свободной пленки, а также на деревянной и минеральной поверхностях. Контролем служили образцы шпатлевки и древесины без покрытия. Грибостойкость минеральной поверхности оценена 3 баллами (по 6-бальной шкале от 0 до 5; баллы 0 и 1 – покрытие обладает биозащитными свойствами), деревянной – 5 баллами.

Проведенные исследования показали, что на грибостойкость лакокрасочных покрытий может оказывать влияние окрашиваемая поверхность и пигментная часть композиции. В большей степени подложка влияла на грибостойкость покрытий при 25%-ом содержании пигментов: древесина снижала грибостойкость, а минеральная подложка увеличивала способность покрытий ингибировать рост плесневых грибов.

При 30 и 35% наполнении пленки на грибостойкость влияла не только окрашиваемая поверхность, но и объемная концентрация пигментов. Среди равнонаполненных пленок составы № 16 и 17 содержали максимальное количество оксида цинка – пигмента ингибирующего рост плесневых грибов (16,7 и 20% соответственно) и обладали минимальным значением объемной концентрацией пигмента (31,8 и 30, 9%об.). Состав № 11 – минимальное ко-

личество оксида цинка (10%) и максимальное кальцита (5%) – наполнителя стимулирующего рост плесневых грибов, значение ОКП составило 35,4%об.– максимальное среди равнонаполненных пленок. При окраске деревянной поверхности грибостойкость (по методу 1) составов № 16 и 17 оценивалась 2-мя баллами, № 11 – 1 баллом. На минеральной поверхности составы № 16 и 17 показали 0 баллов, № 11 – 1 балл. При равной наполненности и одинаковой грибостойкости свободной пленки лучшими биозащитными свойствами на древесине обладал состав с большей объемной концентрацией пигмента, а на минеральной подложке – с меньшей. При большом значении ОКП создавался барьерный эффект, тем самым снижалось влияние окрашиваемой поверхности, и, наоборот, при меньшем значении ОКП пигменты не создавали барьерный эффект.

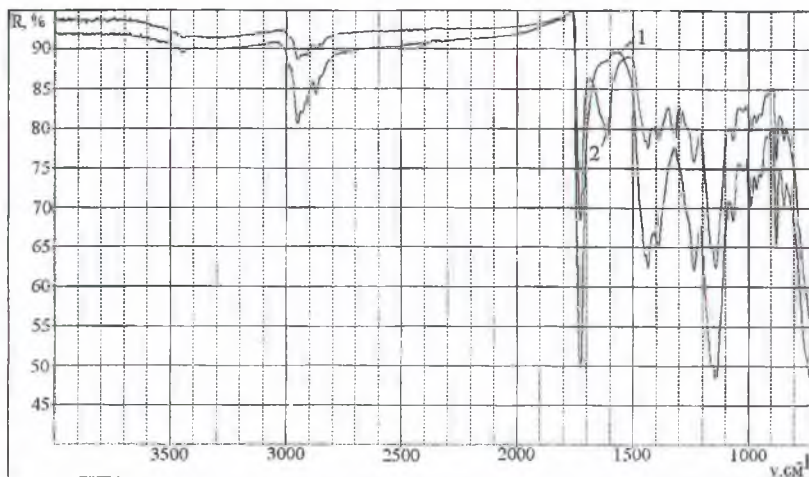
При 35%-ом содержании пигментов все образцы были грибостойки при испытании по методу 1. Полностью ингибировал рост плесневых грибов состав №21. При испытании покрытий по методу 2 лишь состав №21 обладал биозащитными свойствами при окраске минеральной поверхности (грибостойкость – 1 балл; на деревянной поверхности – 2 балла). Остальные составы показали биозащитные свойства на минеральной подложке – 1 балл, на деревянной – 3 балла.

Таким образом, грибостойкость покрытий определялась не только с точки зрения ингибирующей способности пигментов по отношению к плесневым грибам, но и значением объемной концентрации пигментов.

Лучшую грибостойкость среди тридцати исследуемых композиций показал состав № 21, обладающий максимальной объемной концентрацией пигмента. Для придания биозащитных свойств при окраске деревянной поверхности в композицию №21 дополнительно ввели биоцидную добавку изотиазолинона. Покрытие полностью ингибировало рост плесневых грибов (грибостойкость оценена 0 баллами) при содержании биоцида 0,008 г, что в 12,5 раз меньше рекомендованного производителем.

Проверены биозащитные свойства разработанных составов на минеральной и деревянной подложках методом «агаровая сетка» после нескольких циклов обработки водой, растворами моющего средства Mg.Prepreg и универсальным дезинфицирующим средством Domestos. Установлено, что после 30 циклов (цикл – 1 раз в сутки образцы помещали в раствор на 10 мин) обработки биозащитные свойства сохранились на том же уровне, однако при дальнейшем воздействии моющих и дезинфицирующих средств фунгитоксичность покрытий увеличилась за счет накопления в пленке активных веществ консервантов, биозащитное действие которых усиливалось оксидом цинка. Обработка водой не повлияла на биозащитные свойства покрытий.

Были смоделированы условия, которые позволили определить процессы, происходящие в покрытии при попадании на него агрессивных сред, выделяемых плесневыми грибами. На образцы покрытий через каждые 2 суток распылением наносили раствор органических кислот, по составу сходный с продуктами, выделяемыми плесневыми грибами. Через 14 суток с образцов снимали ИК-спектры (рисунок 5).



1 – исходное покрытие (без обработки раствором кислот);  
2 – покрытие после воздействия раствора кислот.

**Рисунок 5 – ИК-спектры биозащитного лакокрасочного покрытия до и после воздействия органических кислот**

Из данных рисунка видно, что оксид цинка, присутствующий в покрытии, блокирует действие кислот, образуя соль оксалата цинка (пик  $1603\text{ см}^{-1}$ ), тем самым предотвращает изменения в структуре пленкообразователя, которые возможны в условиях кислотного катализа. Таким образом, лакокрасочное покрытие способно противостоять разрушительному действию метаболитов, выделяемых плесневыми грибами.

В таблице 3 представлено сравнение показателей свойств разработанных материалов с лакокрасочным материалом «fungiLUX» иностранного предприятия «Зебра Колор», свойства которого подтверждены протоколами испытаний на территории Республики Беларусь.

Сопоставление свойств показало, что разработанные композиции превосходят аналог по таким показателям, как укрывистость (в 2,5 раза) и водостойкость (в 2 раза). Однако в разработанных составах по сравнению с лакокрасочным материалом «fungiLUX» не используется, либо вводится в очень

Таблица 3 – Технические характеристики лакокрасочных композиций

Наименование показателя	«fungiLUX»	Разработанные материалы	
		по минеральной поверхности	по деревянной поверхности
1. Цвет и внешний вид покрытия	Белая пленка с ровной, однородной полуглянцевой поверхностью, без кратеров, пор и морщин	Белая пленка с ровной, однородной матовой поверхностью, без кратеров, пор и морщин	
2. Массовая доля нелетучих веществ, %, не менее	50	50	50
3. pH краски	7–8,5	8,5–9,1	8,5–9,1
4. Время высыхания до степени 3 при температуре (20±2)°С, ч, не более	1	1	1
5. Степень перетира, мкм, не более	60	40	40
6. Укрывистость высушенной плёнки, г/м <sup>2</sup> , не более	200	80	80
7. Адгезия, МПа, не менее	1	2	4
8. Стойкость плёнки к статическому воздействию воды при температуре (20±2)°С, ч, не менее	24	48	48
9. Условная светостойкость, ч, не менее	12	24	24
10. Паропроницаемость, мг·м <sup>-2</sup> ·ч <sup>-1</sup> ·Па <sup>-1</sup>	-	0,008	0,008
11. Грибостойкость по ГОСТ 9.050, балл, метод 1 метод 2	0 0	0 1	0 0
12. Грибостойкость по методу «агаровая сетка», лаг-фаза, сут	>10	>10	>10

малых количествах биоцидная добавка, стоимость которой может варьироваться от 10 до 50 у.е. за 1 кг. Следовательно, себестоимость разработанных композиций будет меньше, чем аналогичного материала.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные научные результаты диссертации

1. Изучены процессы, происходящие в акриловой, стирол-акриловой и винил-ацетат-этиленовой пленке при воздействии метаболитов плесневых грибов. Показано, что в фазе активного роста и развития плесневых грибов, которая характеризуется максимальным выделением органических кислот и ферментов, в исследуемых пленкообразователях происходили процессы структурирования. При дальнейшем воздействии микроорганизмов физико-механические характеристики пленок постепенно ухудшались. Лучшей грибостойкостью обладала пленка на основе акрилового сополимера [1].

2. При исследовании ингибирующей способности пигментов и наполнителей в составе лакокрасочной композиции на основе разных дисперсий диоксид титана показал себя инертным по отношению к плесневым грибам – значительно не влиял на способность покрытий ингибировать рост плесневых грибов. В цинк содержащих лакокрасочных композициях лишь оксид цинка увеличивал фунгитоксичные свойства покрытий, что связано с большей концентрацией ионов цинка в лакокрасочном материале. Установлено, что при малых концентрациях ионов металлов, тормозящих развитие микроорганизмов, может наблюдаться такой же нежелательный эффект стимуляции развития плесневых грибов как и на минимально ингибирующих концентрациях биоцидов [2, 3, 8].

3. Сравнительные испытания по определению грибостойкости модельных лакокрасочных композиций на основе одного типа сополимера, в форме водной дисперсии и органоразбавляемой полуфабрикатной смолы, показали, что способность пигментов ингибировать рост и развитие плесневых грибов в составе лакокрасочной композиции определяется не только их химической природой и количеством, но, в значительной мере, химическим строением пленкообразователя, который может вступать во взаимодействие по своим функциональными группами с ионами металлов, токсичных по отношению к плесневым грибам [4, 5].

4. Расширены сведения о факторах, влияющих на биозащитные свойства покрытий. Грибостойкость определяется ингибирующей способностью пигментов по отношению к плесневым грибам; природой окрашиваемой поверхности; значением объемной концентрации пигментов. Среди равнонаполненных пленок составы № 16 и 17 содержали максимальное количество оксида цинка – пигмента ингибирующего рост плесневых грибов (16,7 и 20% соответственно) и обладали минимальным значением объемной концентрацией пигмента (31,8 и 30, 9%об.). Состав № 11 – минимальное количество

оксида цинка (10%) и максимальное кальцита (5%) – наполнителя стимулирующего рост плесневых грибов, значение ОКП составило 35,4%об. – максимальное среди равнонаполненных пленок. При окраске деревянной поверхности грибостойкость (по методу 1) составов № 16 и 17 оценивалась 2-мя баллами, № 11 – 1 баллом. На минеральной поверхности составы № 16 и 17 показали 0 баллов, № 11 – 1 балл. При равной наполненности лучшими биозащитными свойствами на древесине обладал состав с большей объемной концентрацией пигмента, а на минеральной подложке – с меньшей. При большом значении ОКП создается барьерный эффект, тем самым меняется влияние окрашиваемой поверхности [9, 10, 11].

5. Создан биозащитый лакокрасочный материал по минеральным подложкам без введения биоцидной добавки путем обоснованного подбора компонентов рецептуры. Разработана рецептура биозащитного лакокрасочного материала по древесине с минимальным количеством биоцида. Получив биозащитное свойство покрытия, удалось улучшить по сравнению с аналогом отдельные показатели: укрывистость (в 2,5 раза), водостойкость (в 2 раза), стойкость к водным чистящим средам [15].

### **Рекомендации по практическому использованию результатов**

Разработанный водно-дисперсионный лакокрасочный материал рекомендуется использовать для отделки оштукатуренных стен и потолков внутри помещений. Для отделки деревянных поверхностей целесообразно использовать состав с биоцидной добавкой. Не рекомендуется окраска штукатурки и шпатлевки, содержащих в своем составе известь. Окрашиваемая поверхность не должна создавать эффект «меления», т.е. образовывать на поверхности порошкообразного слоя мела. Наносить краску следует на сухую поверхность при среднесуточной температуре воздуха не ниже +5° С. Перед применением материал необходимо перемешать до получения однородной массы. При необходимости рекомендуется разбавлять краску водой. Наносить на поверхность равномерно кистью или валиком. Расход зависит от шероховатости поверхности, толщины отделочного слоя, а также впитывающей способности подложки и метода нанесения. Краска рекомендуется для поверхностей, которые очищаются или обрабатываются водными дезинфицирующими средствами.

Лакокрасочные материалы успешно прошли независимые испытания на ООО «Заславский лакокрасочный завод» (г. Заславль) и в ГНУ «Институт микробиологии НАН Беларуси» (г. Минск). Получены положительные заключения от ЗАО «СМУ №7» (г. Лида) и ОАО «Лидаремстрой №4».

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

### *Статьи в научных журналах*

1. Сабадаха, Е. Н. Влияние метаболитов грибов на физико-механические свойства лакокрасочных покрытий / Е. Н. Сабадаха, Н. Р. Прокопчук, И.А. Гончарова // Труды БГТУ. Серия IV. Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 306–309.

2. Моргулец (Сабадаха), Е. Н. Исследование фунгитоксичности лакокрасочных покрытий на основе водно-дисперсионных модельных систем / Е. Н. Моргулец, Н. Р. Прокопчук, И. А. Гончарова // Материалы, технологии, инструменты. – 2009. – Т. 14, №1. – С. 39–42.

3. Моргулец (Сабадаха), Е. Н. Исследование влияния пигментов и водно-дисперсионных пленкообразователей на биостойкость лакокрасочных покрытий / Е. Н. Моргулец, Н. Р. Прокопчук, И. А. Гончарова // Доклады НАН Беларуси. – 2009. – Т. 53, №2. – С. 65–68.

4. Моргулец (Сабадаха), Е. Н. Влияние органорастворимых пленкообразователей, пигментов и наполнителей на фунгитоксичность лакокрасочных покрытий / Е. Н. Моргулец, Н. Р. Прокопчук, И. А. Гончарова // Труды БГТУ. Серия IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 85–89.

5. Сабадаха, Е. Н. Изучение биостойкости лакокрасочных покрытий на основе органорастворимых модельных систем / Е. Н. Сабадаха // Весці НАН Беларусі. Серыя фіз-мат., фіз-тэхн. навук. – 2010. – №5. – С. 191 – 193.

6. Моргулец (Сабадаха), Е. Н. Изучение биостойкости пленкообразующих веществ и эмалей на их основе / Е.Н. Моргулец, Н.Р. Прокопчук, И.А. Гончарова // Труды БГТУ. Серия IV. Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 214–217

7. Моргулец (Сабадаха), Е. Н. Бицидные лакокрасочные материалы на основе пентафталевой и перхлорвиниловой смол / Е. Н. Моргулец, Н. М. Ровбель // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз-тэхн. навук. – 2006. – №5. – С. 57–59.

### *Тезисы докладов*

8. Моргулец (Сабадаха), Е. Н. Защита лакокрасочных покрытий от повреждений. Новые разработки / Е. Н. Моргулец, Н. Р. Прокопчук, И. А. Гончарова // Современные лакокрасочные материалы в Беларуси – 2008: тезисы докладов Международного отраслевого форума / Союз строителей. – Минск, 2008. – С. 2–3.

9. Сабадаха, Е.Н. Повышение биозащитных свойств водно-дисперсионного лакокрасочного материала путем оптимизации его рецептуры / Е.Н. Сабадаха // Инновационные химические технологии и биотехнологии материалов и продуктов: тезисы докладов II междунар. конф. рос. хим. общества им. Д.И. Менделеева / РХТУ им. Д.И. Менделеева; редкол.: П.Д. Саркисов [и др.]. – Москва, 2010. – С. 342–343.

10. Моргулец (Сабадаха), Е. Н. Влияние окрашиваемой поверхности на фунгитоксичность лакокрасочных покрытий / Е. Н. Моргулец // Технологии получения и переработки новых материалов: тезисы докладов IV Гом. рег. конф. мол. уч. «Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования» / ИММС НАН Беларуси; редкол.: В.А. Смуругов [и др.]. – Гомель–Минск, 2008. – С. 45–47.

*Статьи в сборниках материалов конференций*

11. Моргулец (Сабадаха), Е. Н. Влияние состава пигментной части водно-дисперсионного лакокрасочного материала на фунгитоксичность покрытия / Е. Н. Моргулец, Н. Р. Прокопчук, И. А. Гончарова // Наука и технология строительных материалов: состояние и перспективы их развития: материалы докладов Междунар. Науч.-техн. конф. БГТУ, Минск, 27–28 мая, 2009 / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И.М. Жарский [и др.] – Минск, 2004. – С. 170–173.

12. Сабадаха, Е. Н. Влияние степени наполнения пленки на биозащитные свойства лакокрасочного покрытия / Е. Н. Сабадаха, Н. Р. Прокопчук, И. А. Гончарова // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы докладов Междунар. науч.-техн. конф. БГТУ, Минск, 25–27 ноября, 2009 / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол. И.М. Жарский [и др.] – Минск, 2004. – С. 79–82.

13. Гончарова, И.А. Влияние внешних факторов на биоцидные свойства лакокрасочного покрытия на основе пентафталевой смолы и фунгицида БК / И. А. Гончарова, Е. Н. Моргулец (Сабадаха) // Современное состояние и перспективы развития микробиологии и биотехнологии: материалы докладов Междунар. науч.-техн. конф., Минск–Раков, 1–2 июня, 2006 / Нац. акад. наук Беларуси, Институт микробиологии; редкол.: Л.И Сапунова [и др.] – Минск, 2006. – С. 205–207.

14. Гончарова, И.А. Влияние эфиров п-оксибензойной кислоты на фунгицидные и физико-механические свойства лакокрасочных покрытий на основе пентафталевой и перхлорвиниловой смол / И. А. Гончарова, Е. Н. Моргулец (Сабадаха) // Современное состояние и перспективы развития микро-

биологии и биотехнологии: материалы докладов Междунар. науч.-техн. конф., Минск-Раков, 1–2 июня, 2006 / Нац. акад. наук Беларуси, «Институт микробиологии»; редкол.: Л.И Сапунова [и др.] – Минск, 2006. – С. 90–91.

*Заявка на патент Республики Беларусь*

15. №А 20100237 Биозащитная водно-дисперсионная лакокрасочная композиция. Сабадаха Е.Н., Прокопчук Н.Р., Гончарова И.А. Дата подачи 18.02.2010. Положит. результат предвар. экспер. от 13.05.2010.

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized initial 'E' followed by a long, sweeping horizontal stroke that ends in a small hook.

## Рэзюмэ

Сабадаха Алена Мікалаеўна

### Лакафарбавыя пакрыцці з павышанымі біяхаўнымі ўласцівасцямі

**Ключавыя словы:** водна-дысперсійны лакафарбавы матэрыял, плёнкаўтваральнік, пігмент, напаўняльнік, біяпашкоджанне, фізіка-механічныя ўласцівасці, біяхаўныя ўласцівасці.

**Мэта працы:** усталяванне ўплыву плёнкаўтваральнікаў, пігментаў, напаўняльнікаў і паверхні, якая абараняецца, на ўстойліваць лакафарбавых пакрыццяў да плесневага пашкоджання

**Метады даследавання:** стандартныя метады кі ДАСТ вызначэння трываласці пры разрыве, адноснага падаўжэння неадгізіраванай плёнкі, грыбаўстойлівасці і фізіка-механічных уласцівасцяў лакафарбавых матэрыялаў, ІЧ-спектраскапія, вызначэнне золь-гель фракцыі неадгізіраваных плёнак, экспрэс-методыка ацэнкі эфектыўнасці абароны матэрыялаў ад плесневых грыбоў.

Паказаны працэсы, якія адбываюцца ў палімернай плёнцы пад уздзеяннем прадуктаў жыццядзейнасці плесневых грыбоў. Устаноўлена, што ў фазу актыўнага росту і развіцця грыбоў у плёнках на аснове акрылавага, стырол-акрылавага і вініл-ацэтат-этыленавага сапалімераў адбываліся працэсы структуравання. Пры далейшым уздзеянні мікраарганізмаў фізіка-механічныя характарыстыкі плёнак паступова пагаршаліся. Прадстаўлена сукупнасць эксперыментальных дадзеных па асобным і сумесным уплыве асноўных кампанентаў лакафарбавай кампазіцыі на фунгітаксічнасць пакрыцця. Устаноўлена, што здольнасць пігментаў інгібіраваць рост і развіццё плесневых грыбоў у саставе лакафарбавай кампазіцыі вызначаецца не толькі іх хімічнай прыродай і колькасцю, але і ў значнай ступені хімічнай будовай плёнкаўтваральніка, які можа ўступаць ва ўзасмадзейненне па сваіх функцыянальных групах з іонамі металаў, таксічных у адносінах да плесневых грыбоў. Распрацаваны біяхаўны лакафарбавы матэрыял па мінеральных паверхнях без увядзення біяцыднай дабаўкі і па драўніне з мінімальнай колькасцю біяцыду.

Атрыманія вынікі могуць быць выкарыстаны прадпрыемствамі, якія выпускаюць лакафарбавыя матэрыялы і будаўнічымі арганізацыямі.

### Лакокрасочные покрытия с повышенными биозащитными свойствами

**Ключевые слова:** водно-дисперсионный лакокрасочный материал, пленкообразователь, пигмент, наполнитель, биоповреждение, физико-механические свойства, биозащитные свойства.

**Цель работы:** установление влияния пленкообразующих, пигментов, наполнителей и защищаемой поверхности на устойчивость лакокрасочных покрытий к плесневому поражению.

**Методы исследования:** стандартные методики ГОСТ определения прочности при разрыве, относительного удлинения свободной пленки, грибоустойкости и физико-механических свойств лакокрасочных материалов, ИК-спектроскопия, определение золь-гель фракции свободных пленок, экспресс-методика оценки эффективности защиты материалов от плесневых грибов.

Показаны процессы, происходящие в полимерной пленке под воздействием продуктов жизнедеятельности плесневых грибов. Установлено, что в фазу активного роста и развития грибов в пленках на основе акрилового, стирол-акрилового и винил-ацетат-этиленового сополимеров происходили процессы структурирования. При дальнейшем воздействии микроорганизмов физико-механические характеристики пленок постепенно ухудшались. Представлена совокупность экспериментальных данных по раздельному и совместному влиянию основных компонентов лакокрасочной композиции на фунгитоксичность покрытия. Установлено, что способность пигментов ингибировать рост и развитие плесневых грибов в составе лакокрасочной композиции определяется не только их химической природой и количеством, но, в значительной мере, химическим строением пленкообразователя, который может вступать во взаимодействие по своим функциональным группами с ионами металлов, токсичных по отношению к плесневым грибам. Разработан биозащитный лакокрасочный материал по минеральным подложкам без введения биоцидной добавки и по древесине с минимальным количеством биоцида.

Полученные результаты могут быть использованы предприятиями, выпускающими лакокрасочные материалы, и строительными организациями.

## SUMMARY

Elena N. Sabadakha

### PAINTWORK COATINGS WITH IMPROVED BIOPROTECTIVE PROPERTIES

**Key words:** water-dispersive paintwork material, film-forming material, pigment, filling material, biodeterioration, physical-mechanical properties, bioprotective properties.

**The object-matter of research** is to determine the influence of binders, pigments, fillers and surface to be protected on the mould resistance of coatings.

**The following methods** were used in the course of research: conventional GOST techniques for testing of breaking strength, specific elongation of unsupported film, fungi resistance and physical-mechanical properties of paintwork materials; infra-red spectroscopy; testing of sol-gel fraction of unsupported films; express method for evaluating the efficiency of materials resistance to mould.

The research demonstrates the processes occurring in the polymer film under the exposure to mould life products. It has been determined that the structuring processes are taking place in acrylic, sterol-acrylic and vinyl-acetate-ethylene copolymer-based films during the phase of fungi active growth. Under further exposure to microorganisms the physical-mechanical properties of films are gradually getting worse. The research provides total experimental data on separate and combined effect of paintwork basic components on the fungitoxicity of coating. It has been shown that pigment ability to inhibit fungi growth is determined not only by their chemical nature and their amount but to a large degree by the chemical structure of the film-forming material which according to its functional groups can react with metal ions that are toxic against mould. A bioprotective paintwork material has been developed using mineral substrates without biocide additives and wood with a minimum content of biocide.

The obtained results can be implemented at the paintwork-producing enterprises and construction organizations.



Научное издание

Сабадаха Елена Николаевна

**ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ  
С ПОВЫШЕННЫМИ БИОЗАЩИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук  
по специальности 05.16.09 – Материаловедение (химическая промышленность)

Ответственный за выпуск Е.Н. Сабадаха

Подписано в печать 24.11.2010. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.  
Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,3. Уч.-изд. л. 1,4.  
Тираж 60 экз. Заказ 476.

Отпечатано в Центре издательско-полиграфических  
и информационных технологий учреждения образования  
«Белорусский государственный технологический университет».  
220006, Минск, Свердлова, 13а.  
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.  
ЛИ № 02330/0150477 от 16.01.2009.