

УДК 541.64:547.495.9

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГУАНИДИНСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ В КАЧЕСТВЕ БИОЦИДНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК ДЛЯ ВОДНО-ДИСПЕРСИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2023 г. В. А. Герасин^{a,b,*}, М. В. Журина^c, В. В. Куренков^a, Д. И. Менделеев^a, Д. Е. Оченков^{a,b}, К. К. Htoo Myat^b

^aИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

^bРоссийский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия

^cИнститут микробиологии им. С.Н. Виноградского, Федеральный исследовательский центр
“Фундаментальные основы биотехнологии” Российской академии наук
117312 Москва, просп. 60-летия Октября, 7, корп. 2, Россия

*e-mail: gerasin@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 27.07.2023 г.

После доработки 03.10.2023 г.

Принята к публикации 17.10.2023 г.

Исследована возможность применения органоминеральных комплексов полигексаметиленгуанидин гидрохлорида в качестве функциональной добавки для водно-дисперсионной краски на основе поливинилацетата. Получены органоминеральные комплексы с содержанием гуанидинового полимера 20 и 30 мас. %; при этом наблюдалась интеркаляция цепей полигуанидина в межслоевое пространство монтмориллонита. Выявлено, что при введении органоминеральных комплексов в состав дисперсии поливинилацетата стабильность полимерной пленки к воздействию воды сохраняется, тогда как при добавлении свободного полигуанидина водостойкость пленки резко снижается. Существенного влияния органоминеральных комплексов на реологические характеристики дисперсии и ее седиментационную устойчивость не оказано. Испытания водно-дисперсионных красок с различными добавками показали, что при введении в материал органоминеральных комплексов предотвращается обрастание покрытия биопленками грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus* и *Rhodococcus erythropolis* при сохранении удовлетворительных показателей твердости, водостойкости и паропроницаемости покрытий.

DOI: 10.31857/S2308113923600028, EDN: CRDLOZ

ВВЕДЕНИЕ

При создании новых конструкционных полимерных материалов и покрытий большое внимание уделяется разработке, совершенствованию и внедрению новых функциональных добавок, среди которых наиболее востребованы биоциды и фунгициды [1–3]. Связано это с необходимостью защиты полимеров от биодеструкции и биообрастания, которым подвержены, в первую очередь, поликонденсационные полимеры (эпоксидные смолы и полиуретаны [4, 5]), а также полярные полимеризационные полимеры (поливинилхлорид и поливинилацетат [6–8]). Микроорганизмы образуют структурированные сообщества (биопленки) на любых поверхностях, в том числе на поверхности не перерабатываемых микроорганизмами полимеров, таких как полиэтилен [9].

Применение биоцидных материалов и покрытий в местах скопления людей также может способствовать ограничению распространения патогенов, что особенно актуально в условиях крупных городов.

Общим недостатком большинства биоцидных добавок для различных отраслей применения (даже таких востребованных биоцидов, как серебро и соединения металлов переменной валентности) является достаточно высокая токсичность [10]. Свободны от этого недостатка высокомолекулярные соединения гуанидинового ряда, обладающие биоцидной активностью по отношению к широкому спектру микроорганизмов [11] и нетоксичные (в отличие от низкомолекулярных гуанидинов и олигомеров [12]). Типичный представитель этой группы соединений – промышленно

выпускаемый во многих странах полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГ-ГХ). Растворы гуанидиновых соединений используются в качестве антисептиков, в том числе при санитарной обработке помещений для профилактики распространения резистентных форм патогенов.

Непосредственное применение полигуанидинов и других полиэлектролитов в качестве добавок в крупнотоннажные полимерные материалы во многих случаях затруднительно из-за плохой совместимости с полимерами и вымывания добавки из полимерной основы при эксплуатации изделия. В связи с этим, было предложено применение гуанидиновых полимеров в форме комплексных биоцидных добавок (КБД) – полигуанидинов, иммобилизованных на неорганическом носителе. Носителем для поликатионов послужили пластинчатые частицы глинистого минерала монтмориллонита. По сравнению со свободными полигуанидинами КБД лучше распределяются в объеме матричного полимера при формировании композита, а образование прочной адсорбционной связи между полигуанидином и носителем способствует увеличению стабильности композита и пролонгированности биоцидного действия. Эффективность подобных биоцидных добавок в составе полимерных композитов подтверждена экспериментально [13].

В связи с высокой полярностью и гидрофильностью как монтмориллонита, так и полигуанидинов представляет интерес применение комплексных биоцидных добавок в составе водорастворимых и водно-дисперсионных полимерных и лакокрасочных материалов. Многие водно-дисперсионные краски (покрытия на их основе) подвержены биодеградации, поэтому в числе многочисленных функциональных добавок для водных красок применяются тарные и пленочные биоциды [14].

В лакокрасочной, клеевой и других отраслях промышленности востребованы водные дисперсии поливинилацетата, применяемые в зависимости от марки как связующие водно-дисперсионных красок и как основа клеевых композиций (для бумаги, древесины и другого). Материалы на основе ПВА отличаются хорошей адгезией, светостойкостью, невысокой стоимостью и экологической безопасностью, но есть и недостатки – невысокие показатели водостойкости и биостойкости [15].

Таким образом, разработка новых нетоксичных биоцидных добавок для водных дисперсий ПВА весьма актуальна. Использование гуанидинов в водно-дисперсионных красках, помимо прочего, осложняется возможностью концентрирования поликатионов в пространстве между колесцирующими частицами латекса при формировании покрытия, что может негативно влиять

на прочность и водостойкость покрытия. Эта проблема не является специфической для использования ПГМГ-ГХ в дисперсиях ПВА и может встречаться при разработке различных растворимых добавок для полимерных материалов на водной основе. Кроме иммобилизации гуанидиновых полимеров и сополимеров монтмориллонит может применяться также в качестве инертного носителя для большого числа других соединений, например инсектицидов или люминофоров [16, 17]. Поэтому исследование возможностей и ограничений применения монтмориллонита как носителя для введения биоцидных и других добавок в водно-дисперсионные материалы представляет практический интерес.

Цель настоящей работы – исследование свойств водно-дисперсионных полимерных материалов на основе поливинилацетата, содержащих органоминеральные комплексы на основе смектитов и поликатионов в качестве функциональных добавок, на примере комплексной биоцидной добавки “монтмориллонит–ПГМГ-ГХ”.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалы

В экспериментах использовали водную дисперсию ПВА (марки “ДФ 51/10С”; ГОСТ 18992–80) производства компании “Арион Групп”, пластифицированную дибутилфталатом и стабилизированную поливиниловым спиртом. Ранее была подтверждена хорошая совместимость природного натриевого монтмориллонита с ПВА [18] и установлены высокие эксплуатационные характеристики покрытий на основе данной дисперсии ПВА с добавками монтмориллонита [19].

Компоненты комплексной биоцидной добавки: высокомолекулярный биоцид – полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (“Альтерхим–ПРО”; ТУ 20.20.14-001-24851300-2018); неорганический носитель – натриевый монтмориллонит Вайомингского месторождения марки “Cloisite Na⁺” (“Southern Clay Products, Inc.”, США), емкость катионного обмена (ЕКО) 95 ммоль/100 г глины, средний диаметр частиц сухого порошка монтмориллонита 10 мкм, состав монтмориллонита характеризуется формулой $(\text{Na}_{0,42}\text{Ca}_{0,04})(\text{Al}_{1,55}\text{Fe}_{0,23}\text{Mg}_{0,22}\text{Ti}_{0,01})(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

При получении водно-дисперсионной краски применяли полифосфат натрия технический (ГОСТ 13493-89), загуститель “Natrosol 250 LR” – низковязкая марка гидроксиэтилцеллюлозы (“Ashland”, Нидерланды), аммиак водный (ГОСТ 9-92), смачивающая добавка ОП-10 (ГОСТ 8433-81), микрокальцит марки “Omyacarb 5 KV”, тальк марки “Finntalc M-05”, диоксид титана рутильной формы Р-02 (ГОСТ 9808-84).

Методика получения комплексных биоцидных добавок

Предварительно готовили суспензию монтмориллонита в дистиллированной воде 6 мас. %. Суспензию перемешивали в течение 2 ч для обеспечения набухания монтмориллонита в воде и его диспергирования (до получения визуально однородной суспензии, не расслаивающейся при отстаивании). Далее к суспензии добавляли рассчитанное количество предварительно приготовленного раствора ПГМГ-ГХ в дистиллированной воде 6 мас. %, после чего смесь перемешивали лопастной мешалкой не менее 12 ч для проведения органомодификации (адсорбции ПГМГ-ГХ на монтмориллоните). Полученную суспензию монтмориллонита с адсорбированным ПГМГ-ГХ центрифугировали на центрифуге “Janetzki T24” в течение 4 ч при частоте вращения ротора 4000 мин⁻¹ для отделения КБД от раствора. Осадок после центрифугирования сушили на лиофильной сушилке в течение суток до образования белого пушистого порошка.

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

Методики совмещения комплексных биоцидных добавок и водной дисперсии

Для проведения экспериментов получили образцы двух типов: дисперсии без пигментов (вода + ПВА + КБД) и водно-дисперсионные краски на основе модифицированной стандартной рецептуры ВД-ВА-251 (вода + ПВА + КБД + пигменты, наполнители, функциональные добавки).

Для непигментированных образцов дисперсию ПВА и КБД совмещали в водной среде. В колбу вносили рассчитанное количество дисперсии ПВА, добавляли определенное количество дистиллированной воды и заранее приготовленной водной дисперсии монтмориллонита или КБД, перемешивали лопастной мешалкой при 400 об/мин в течение 20 мин при комнатной температуре. В результате получили образцы с содержанием ПВА 20% и варьируемым содержанием добавок: ПГМГ-ГХ – 0.2, 0.4, 0.8%; Na–монтмориллонит – 0.5, 1.0, 2.0%; КБД – 0.7, 1.4, 2.8 мас. %.

Водно-дисперсионные краски получали с применением лабораторного диссольтера и бисерного диспергатора марки “ЛДУ-3 МПР”. На диссольтере при частоте вращения фрезы 1500 мин⁻¹ в течение 15 мин готовили водный полуфабрикат (вода + растворимые функциональные добавки + КБД), на основе которого в бисерном диспергаторе при частоте вращения 500...2000 мин⁻¹

делали пигментную пасту (контроль степени перетира – “по клину” согласно ГОСТ 6589–74). Совмещение пигментной пасты и дисперсии ПВА осуществляли на диссольтере при частоте вращения фрезы 500 мин⁻¹.

В качестве базовой рецептуры для приготовления водно-дисперсионной краски использовали стандартную рецептуру краски ВД-ВА-251 (ТУ 2316-020-05015319-98), предназначенную для внутренних работ: вода 129 г, дисперсия ПВА 81 г, диоксид титана 23 г, тальк 6 г, микрокальцит 138 г, аммиак водный 0.75 г, полифосфат натрия 1.5 г, ОП-10 – 0.4 г, Natrosol LR – 1.1 г.

В рецептуру водно-дисперсионной краски вводили разработанные комплексные биоцидные добавки в количестве 1.4%, для сравнения взяли краску без биоцидных добавок и краску с добавлением 1.0% монтмориллонита. Введение в дисперсию свободного ПГМГ-ГХ (без монтмориллонита) по результатам проведенных испытаний признали нерациональным.

Методы испытаний и измерений

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

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

Реологические свойства водно-дисперсионных материалов устанавливали на вискозиметре “RM200 PLUS” в режиме контролируемой скорости сдвига с измерительной системой типа “коаксиальные цилиндры” (конструкция ротора и статора согласно ISO 3219 и DIN 53019).

Покрытия для испытаний получали нанесением краски на подложку аппликатором (60 и 120 мкм) согласно ГОСТ 8832-76 (ИСО 1514-84).

Эксплуатационные характеристики водно-дисперсионных материалов и лакокрасочных покрытий определяли по стандартным методикам: седиментационная устойчивость дисперсии ПВА (осаждение при разбавлении) – по ГОСТ 18992-80, твердость по маятниковому прибору – по ГОСТ

5233-89 (ИСО 1522-73), укрывистость – по ГОСТ 8784-75, паропроницаемость – по ИСО 7783-1.

Для микробиологических испытаний покрытия наносили на стеклянные пластины (окунанием с последующей сушкой на воздухе в течение 7 суток), перед испытаниями каждую пластину стерилизовали ультрафиолетовым излучением (254 нм) по 15 мин с каждой стороны. Стерилизованные пластины помещали в пробирки с 5 мл богатой питательной среды LB (lysogeny broth) так, что среда покрывала пластины до середины, в пробирки вводили по 50 мкл суточной посевной культуры микроорганизмов. Посевные культуры готовили в жидкой среде LB (100 об/мин, температура 30°C) и доводили до оптической плотности $OD_{540} = 0.2$. Микроорганизмы в питательной среде в присутствии образцов культивировали двое суток при 30°C с минимальным перемешиванием (50 об/мин).

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

Дополнительно к количественному определению микроорганизмов в суспензионных культурах проводили качественную оценку роста биопленок на поверхности покрытий окрашиванием биопленок метаболизируемым красителем МТТ¹. Для этого после культивирования извлеченные пластины с покрытиями промывали дистиллированной водой (для удаления остатков планктонной культуры), помещали в сосуды с 5 мл 0.1% раствора красителя МТТ в питательной среде LB (“Lennox”) и инкубировали в течение 2 ч при 30°C до максимального окрашивания образцов. Далее раствор красителя сливали, образцы промывали водой и экстрагировали диметилсульфоксидом (квалификация х.ч.; “ЭКОС-1”, Россия) [20]. При измерениях оптической плотности

экстрактов (пробы по 150 мкл, длина волны 590 нм, спектрофотометр “Azure AC3000”) получили две группы образцов – условно образцы с биопленкой и без биопленки: образцам без биопленки соответствовали значения оптической плотности экстракта $OD_{590} < 0.15$, образцам с биопленкой – значения $OD_{590} > 0.50$. Количественное сравнение образования биопленок на разных покрытиях методом [20] было затруднительно в связи с низкой стойкостью ПВА в диметилсульфоксиде и, как следствие, ограничением максимальной продолжительности экстрагирования красителя из биопленки; эти факторы приводили к большой погрешности измерений. Тем не менее в результате окрашивания образцов МТТ получили качественную оценку образования биопленок на поверхности покрытий.

В опытах использовали культуры грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus* 209 P, грамположительных бактерий *Rhodococcus erythropolis* 367-6, грамотрицательных бактерий *Pseudomonas aeruginosa* PAO1 из коллекции Федерального исследовательского центра Биотехнологии РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данная работа включала три основных этапа – синтез и характеристика комплексных биоцидных добавок; оценка влияния КБД на стабильность и свойства водной дисперсии ПВА; получение водно-дисперсионных красок с комплексными биоцидными добавками и определение их характеристик.

Получение и исследование комплексных биоцидных добавок

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

Содержание полигуанидина в полученных КБД было определено с применением метода термогравиметрии (рис. 1).

Зольный остаток КБД 70/30 составляет 68%, зольный остаток КБД 80/20 – 77%. Следовательно, состав образцов близок к ожидаемому по загрузке компонентов при синтезе (с учетом потери массы монтмориллонита в диапазоне температуры 550–700°C, составляющей 5.5% и обусловленной дегидроксилированием алюмосиликатных частиц). Рассчитанное содержание органической фазы в КБД 70/30 (28...29 мас.%) соответствует ~2.4 ЕКО исходного монтмориллонита, содержание органической фазы в КБД 80/20 (20...21 мас.%)

¹ 3-(4,5-диметил-2-тиазолил)-2,5-дифенил-2Н-тетразолия бромид. Данное соединение метаболизируется клетками микроорганизмов с образованием окрашенного соединения (формаза), появление соответствующей фиолетовой окраски свидетельствует о наличии в образце метаболически активных бактериальных клеток.

составляет ~ 1.7 ЕКО исходного монтмориллонита (на основе молекулярной массы элементарного звена поликатиона ПГМГ без противоиона 140 г/моль, с противоионом 175 г/моль).

На дифференциальной термограмме КБД 80/20 максимумы смещены в область меньших значений температуры термодеструкции по сравнению с термодеструкцией порошка свободного кристаллического ПГМГ-ГХ. При кристаллизации ПГМГ-ГХ уменьшение подвижности цепей способствует повышению термостойкости полимера, поэтому можно предположить, что ПГМГ-ГХ в КБД 80/20 не образует отдельной кристаллической фазы, а адсорбирован на алюмосиликатной поверхности (по ионообменному или физическому механизму).

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

Наноструктура полученных органоминеральных комплексов исследована методом рентгеноструктурного анализа (рис. 2).

На всех трех дифрактограммах прослеживаются выраженные пики одинаковой формы при угле $2\theta = 20^\circ$, соответствующие небазальным рефлексам слоистого алюмосиликата, связанным с параметрами кристаллической решетки минерала. При органоимодификации глин структура алюмосиликатного слоя обычно не изменяется, поэтому интенсивность пиков на дифрактограммах нормирована на интенсивность небазального рефлекса.

На дифрактограмме исходного натриевого монтмориллонита наблюдается широкий пик с максимумом при угле $2\theta = 8.3^\circ$, что соответствует межплоскостному расстоянию глины ~ 1.05 нм. В связи с высокой гидрофильностью натриевого монтмориллонита его межплоскостное расстояние существенно зависит от влажности среды и обычно составляет от 0.96 нм (полностью осушенный монтмориллонит) до 1.2–1.3 нм при относительной влажности окружающего воздуха 50–60% (при дальнейшем повышении влажности возможно увеличение межплоскостного расстояния вплоть до эксфолиации глины). Уширение базального рефлекса может быть обусловлено неравномерным распределением молекул воды в межслоевых пространствах глины, что бывает достаточно часто в связи с неоднородностью природного глинистого минерала. Таким образом,

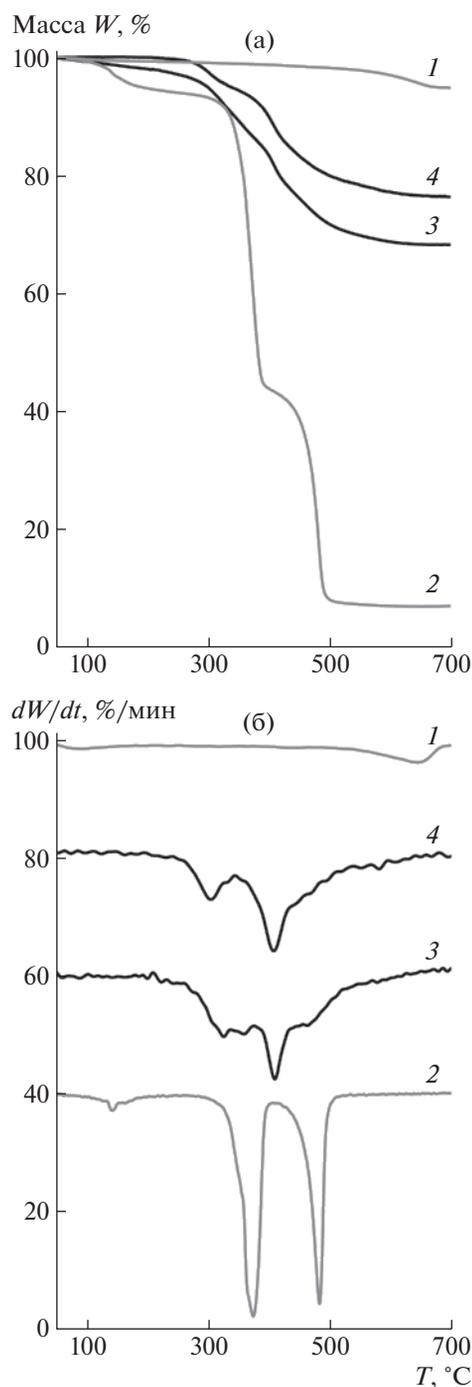


Рис. 1. Термограммы (а) и дифференциальные термограммы (б) Na-монтмориллонит (1), ПГМГ-ГХ (2), КБД 70/30 (3) и КБД 80/20 (4).

широкий пик с максимумом 1.05 нм соответствует монтмориллониту натриевой формы с высокой (но неполной) степенью осушки.

На дифрактограммах КБД, содержащих 20 и 30 мас. % гуанидинового полимера ПГМГ-ГХ, можно видеть пик при $2\theta = 6.3^\circ$, максимуму которого соответствует межплоскостное расстояние

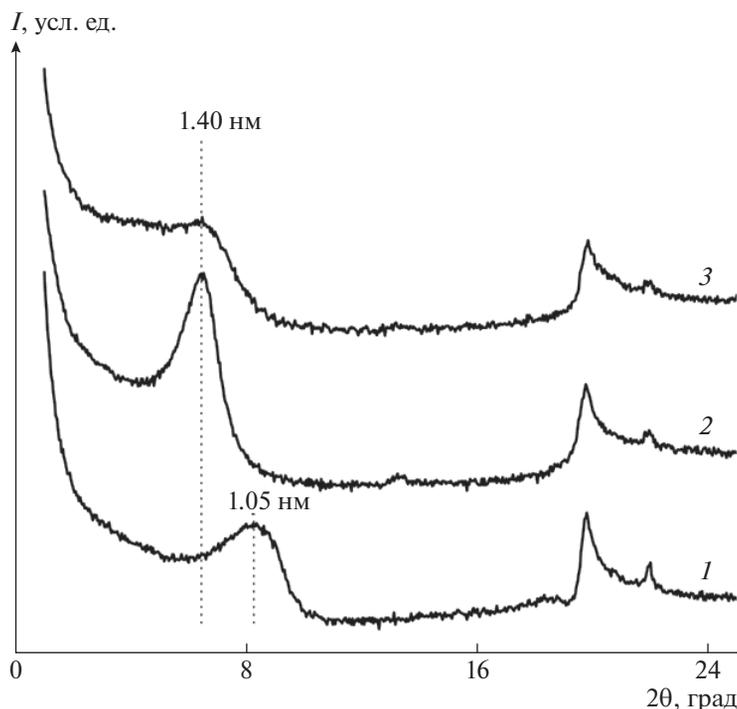


Рис. 2. Дифрактограмма Na–монтмориллонит (1), КБД 80/20 (2) и КБД 70/30 (3).

1.4 нм. Увеличение межслоевого расстояния КБД свидетельствует об интеркаляции модификатора в глину, т.е. о проникновении ПГМГ-ГХ в межплоскостное пространство монтмориллонита. Близкие значения межплоскостного расстояния сообщаются в литературе для монтмориллонита с адсорбционными слоями других поликатионов, например полидиаллилдиметиламмоний хлорида [21]. При этом для КБД 80/20 характерен узкий пик высокой интенсивности, что свидетельствует о высокой степени упорядоченности пластин в структуре частиц КБД. Для КБД 70/30 кроме максимума при 1.4 нм наблюдается плато в интервале углов $2\theta = 2^\circ - 6^\circ$, что соответствует наличию в образце частиц глины с межплоскостными расстояниями как минимум до 3 нм (возможно, и более), т.е. с большим количеством интеркалированного ПГМГ-ГХ, что согласуется с данными о большем содержании органической фазы в этом органо-минеральном комплексе.

Оценка совместимости дисперсии ПВА с комплексными биоцидными добавками

Потенциальной проблемой при использовании гуанидиновых полимеров (поликатионов) в водных красках является возможность нарушения стабильности дисперсии в присутствии полиэлектролита. Для проверки стабильности дисперсии ПВА в присутствии ПГМГ-ГХ и КБД проведены испытания методом “осаждения при

разбавлении” (ГОСТ 18992-80), результаты сведены в табл. 1.

Согласно требованиям ГОСТ 18992-80 осаждение при разбавлении 20% водной дисперсии ПВА не должно превышать 5% в течение суток. Из данных табл. 1 очевидно, что введение КБД и свободного ПГМГ-ГХ мало влияет на значения осаждения дисперсии, которые остаются в регламентированных пределах, т.е. поликатионы ПГМГ (как в солевой форме ПГМГ-ГХ без неорганического носителя, так и в форме органо-минерального комплекса) не вызывают нарушения стабильности дисперсии.

При увеличении продолжительности осаждения стабильность образцов, содержащих КБД и ПГМГ-ГХ, остается выше, чем стабильность исходной дисперсии. При введении монтмориллонита увеличивается вязкость дисперсии и формируется трехмерная сетка частиц дисперсии, что уменьшает степень расслоения. При введении значительного количества монтмориллонита (2 мас. % и более) дисперсия разрушается.

Присутствие полиэлектролитов в полимерном покрытии может приводить к разрушению покрытия в водной среде, поэтому необходимо было оценить влияние исследуемых добавок на водостойкость пленки поливинилацетата. Для этого дисперсии ПВА с биоцидными добавками (без пигментов и наполнителей) были нанесены на стеклянные пластины, которые после высушивания покрытий погружались на сутки в дистилли-

Таблица 1. Оценка устойчивости непигментированных дисперсий ПВА

Состав образца	Содержание добавки, мас. %	Осаждение (%) по истечении	
		1 суток	3 суток
Водная дисперсия ПВА 20%	–	3.7	24.5
ПВА 20% + монтмориллонит	0.5	1.9	3.1
	1.0	0	0
	2.0	Разрушение дисперсии	
ПВА 20% + ПГМГ-ГХ	0.2	3.9	7.3
	0.4	2.4	5.2
	0.8	2.7	5.9
ПВА 20% + КБД 70/30	0.7	3.4	5.9
	1.4	2.3	5.9
	2.8	2.0	4.0
ПВА 20% + КБД 80/20	0.7	2.5	5.9
	1.4	2.9	4.9

рованную воду. По истечении суток визуальный контроль состояния покрытий показал, что покрытия с монтмориллонитом и КБД не уступают по водостойкости покрытию на основе ПВА без добавок. Покрытие со свободным ПГМГ-ГХ разрушилось (водостойкость неудовлетворительная), поэтому составы с ПГМГ-ГХ без минерального носителя в дальнейших экспериментах не использовались.

Для сравнительной оценки влияния КБД и монтмориллонита на реологические свойства водных дисперсий ПВА также были проведены измерения на непигментированных дисперсиях (чтобы исключить влияние загустителей и других

функциональных добавок в рецептуре краски на результаты сравнения). Кривые течения 20% дисперсии ПВА без добавок и дисперсий, содержащих КБД и монтмориллонит, показаны на рис. 3.

Существенное влияние на реологические характеристики дисперсии оказывает только монтмориллонит, добавление которого значительно увеличивает вязкость дисперсии и придает ей тиксотропные свойства (появляется гистерезис между прямой и обратной кривыми течения); при содержании монтмориллонита 1% (и более) на кривой течения наблюдается предел текучести, что обусловлено структурообразованием в дисперсии монтмориллонита и формированием

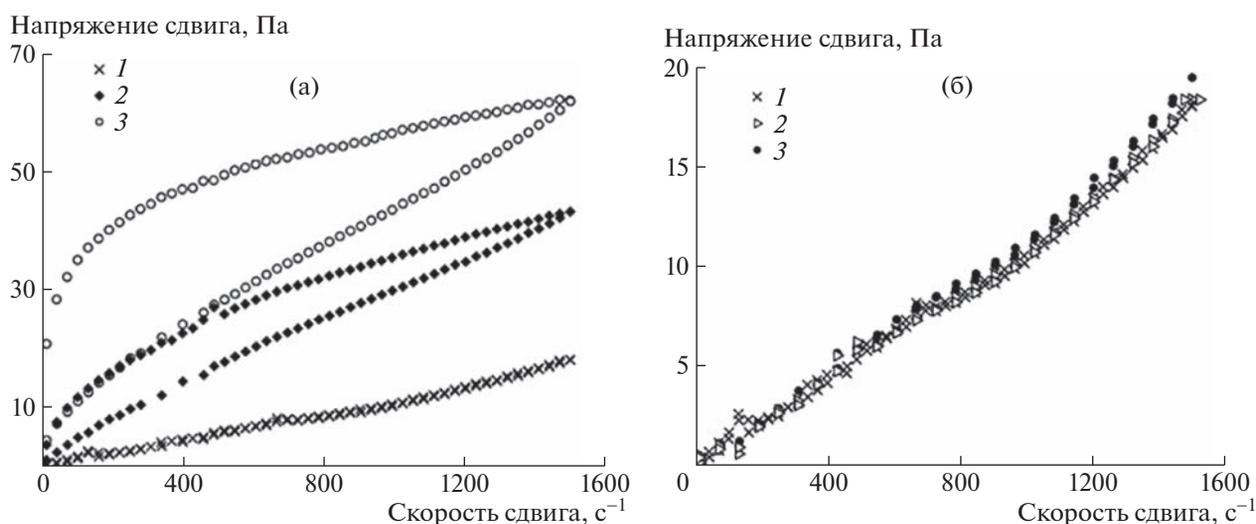


Рис. 3. Кривые течения 20% дисперсии ПВА без добавок (1) и дисперсий с добавками монтмориллонита и КБД: а – ПВА + 0.5% монтмориллонита (2) и ПВА + 1.0% монтмориллонита (3); б – ПВА + 1.4% КБД 80/20 (2) и ПВА + 1.4% КБД 70/30 (3).

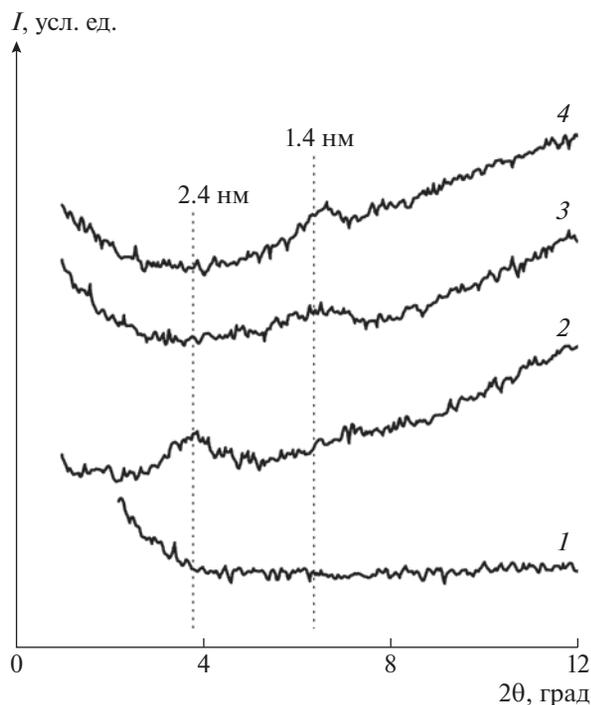


Рис. 4. Дифрактограмма полимерных пленок на основе ПВА без добавок (1) и с наполнителем ПВА (+ 2.5% монтмориллонита (2), ПВА + 3.5% КБД 70/30 (3), ПВА + 3.5% КБД 80/20 (4) (концентрации добавок приведены в расчете на массу высушенной пленки).

трехмерной сетки из его частиц и глобул ПВА [18]. КБД в связи с наличием на частицах адсорбционных слоев поликатионов-флокулянтов набухает в воде значительно меньше, чем монтмориллонит и, по-видимому, не образует в дисперсии трехмерных структур, поэтому кривые течения дисперсий с КБД практически совпадают с кривыми течения ненаполненной дисперсии, причем содержание ПГМГ-ГХ в КБД (20 или 30 мас. %) мало влияет на реологические свойства дисперсии. Это позволит при применении подобных органо-минеральных комплексов регулировать биоцидные или другие свойства водно-дисперсионного материала без необходимости компенсации изменения его реологических характеристик.

Для оценки взаимодействия КБД с поливинилацетатом проведен рентгеноструктурный анализ композитных пленок, полученных высушиванием дисперсии ПВА с добавками (рис. 4). Исследовались композитные пленки без пигментов и наполнителей, так как наложение на дифрактограммах большого числа пиков от различных минеральных компонентов лакокрасочного покрытия осложняет интерпретацию результатов.

Интенсивность всех базальных рефлексов на дифрактограммах композитов с добавками достаточно низкая, что, по-видимому, связано как с

невысокой концентрацией добавок, так и с малой степенью упорядоченности частиц в пленках.

На дифрактограмме покрытия с природным монтмориллонитом наблюдается выраженный пик – базальный рефлекс, положение максимума которого соответствует межплоскостному расстоянию 2.4 нм. Это значительно больше межплоскостного расстояния порошка воздушно-сухого натриевого монтмориллонита (~1.0–1.2 нм), что свидетельствует об интеркаляции компонентов дисперсии ПВА (непосредственно полимера – поливинилацетата, а также стабилизатора – поливинилового спирта и пластификатора – дибутилфталата). Полученные результаты качественно соответствуют результатам работы [18], где близкие межплоскостные расстояния сообщаются для пленок ПВА, содержащих 3–4% натриевого монтмориллонита.

На дифрактограммах покрытий с КБД видны широкие размытые пики невысокой интенсивности, положение которых примерно соответствует межплоскостному расстоянию 1.4 нм, как в порошках комплексных биоцидных добавок. Таким образом, не происходит интеркаляции компонентов дисперсии ПВА в межслоевые пространства комплексных биоцидных добавок и образования упорядоченных структур ПВА–КБД. Однако низкая интенсивность и большая ширина пиков косвенно доказывают частичную разориентацию и, возможно, эксфолиацию частиц КБД при совмещении добавки с дисперсией полвинилацетата.

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

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

При приготовлении образцов лакокрасочных материалов не выявлено влияния добавок монтмориллонита и КБД на степень перетира красок, которая составила ~50 мкм (что приемлемо для красок строительного назначения), значения сухого остатка полученных красок близки и составили 53...55 мас. %, pH 8.5...9.0, укрывистость сухой пленки не более 130 г/м², что удовлетворяет требованиям ТУ 2316-020-05015319-98.

Результаты испытаний эксплуатационных характеристик покрытий сведены в табл. 2.

Водопоглощение покрытий с добавками КБД 80/20 и монтмориллонита не выше водопоглощения покрытия без добавок, несмотря на высокую гидрофильность компонентов КБД – алю-

Таблица 2. Характеристики лакокрасочных покрытий с добавками

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

мосиликата и полигуанидина. Это может быть связано с адсорбцией полимера на поверхности КБД (как следствие, с уменьшением свободного объема полимера вблизи алюмосиликатной поверхности) и согласуется с результатами работы [19]. Водопоглощение покрытия с добавкой КБД 70/30 несколько больше, что может быть обусловлено более высоким содержанием ПГМГ, часть которого образует слабо связанную с алюмосиликатной поверхностью кристаллическую фазу, однако увеличение водопоглощения сравнительно небольшое (от 31 до 38%). Во всех случаях не прослеживалось разрушения или отслаивания покрытия в ходе испытаний (в течение 24 ч), т.е. применение монтмориллонита в качестве носителя для гуанидиновых поликатионов позволяет нивелировать возможное негативное влияние ПГМГ-ГХ на водостойкость покрытия на основе ПВА.

Существенного влияния добавок на твердость покрытий и на паропроницаемость пленок покрытия не выявлено, по-видимому, это связано с высоким содержанием в покрытии пигментов и наполнителей (65 об. %). При высокой степени наполнения пигментированные покрытия содержат поры, влияющие на повышение паропроницаемости; введение слоистых наноразмерных наполнителей снижает проницаемость полимерной фазы (даже при малом содержании пластинчатых частиц [22]), однако не должно оказывать существенного влияния на проникновение газов и паров через поры.

Для оценки биоцидных свойств полученных материалов были проведены испытания в условиях воздействия на покрытия в жидкой среде культур грамположительных бактерий *S. aureus* 209P, *R. erythropolis* 367-6 и грамотрицательных бактерий *P. aeruginosa* PAO1 (при этом моделировался интенсивный рост био пленок). В результате получены количественная оценка роста суспензионной культуры в присутствии покрытий и качественная оценка роста био пленки на поверхности образца. Количественным критерием подавления роста планктонной (суспензионной) культуры микроорганизмов стало изменение оптической плотности культуры OD₅₄₀; для качественной оценки образования био пленки образцы окра-

шивались красителем МТТ, экстрагировались диметилсульфоксидом, после чего была определена оптическая плотность экстрактов OD₅₉₀ (образцам без био пленки соответствовали значения OD₅₉₀ < 0.15, образцам с био пленкой – значения OD₅₉₀ > 0.50). Опыт повторялся 3 раза. При осмотре пластин после окрашивания метаболизироваемым красителем отмечено, что выраженное окрашивание наблюдалось только в средней части пластины. На стадии культивирования микроорганизмов пластины были покрыты питательной средой примерно до середины, т.е. био пленка формировалась преимущественно в области границы раздела фаз.

В качестве примера данные OD₅₄₀ для одного из опытов представлены на рис. 5 (значения OD₅₄₀ – средние по трем–пяти измерениям).

В табл. 3 приведены обобщенные данные (в относительных единицах) по трем опытам: количественная оценка роста суспензионной культуры микроорганизмов при культивировании в присутствии образцов покрытий (соотношение значений оптической плотности культуры OD₅₄₀ для исследуемого образца и для контрольного образца без добавок), а также качественная оценка наличия или отсутствия био пленки на поверхности образца.

По результатам испытаний установлено, что в присутствии пластин с покрытием на основе ПВА с добавкой КБД 70/30 полностью или почти полностью подавляется рост суспензионных культур грамположительных бактерий *S. aureus* 209P и *R. erythropolis* 367-6, что, скорее всего, свидетельствует о переходе небольшой части ПГМГ-ГХ с поверхности покрытия в объем раствора. В присутствии покрытий с добавкой КБД 80/20 (в которой содержание биоцидного компонента меньше по сравнению с КБД 70/30) рост планктонных культур грамположительных бактерий незначительно ингибируется (оптическая плотность культур уменьшается на ~30% по сравнению с их ростом в присутствии контрольных образцов без биоцида).

Грамотрицательные бактерии *P. aeruginosa* PAO1 по литературным данным в целом более устойчивы к действию большинства биоцидов, а для *P. aeruginosa* характерна множественная ле-

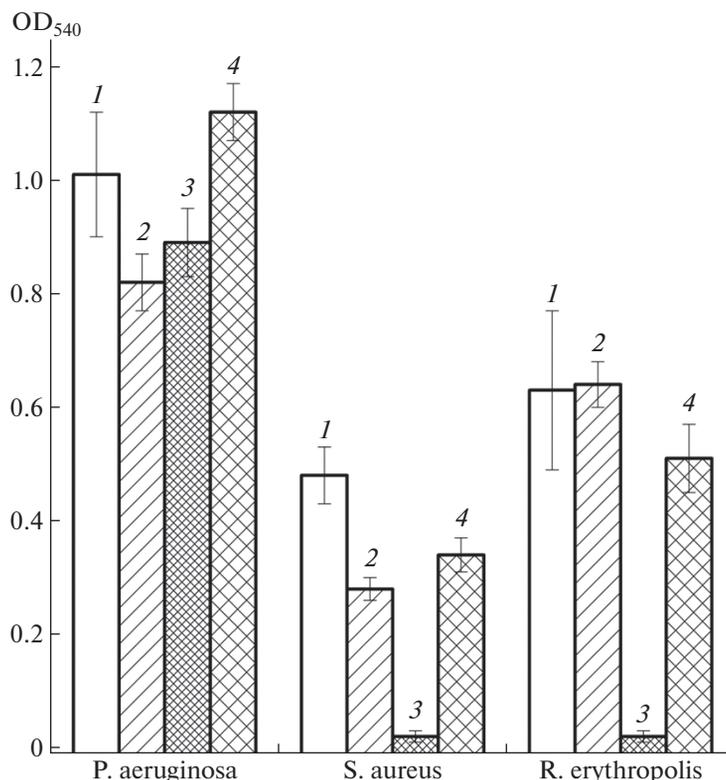


Рис. 5. Результаты измерений оптической плотности OD_{540} культур микроорганизмов *P. aeruginosa* PAO1, *S. aureus* 209P, *R. erythropolis* 367-6 после культивирования в присутствии образцов покрытий ВД-ВА без добавок (1), ВД-ВА + монтмориллонит (2), ВД-ВА + КБД 70/30 (3) и ВД-ВА + КБД 80/20 (4).

карстенная устойчивость [23, 24]. Ряд биоцидов с низкой концентрацией могут индуцировать образование биопленок *P. aeruginosa* [25]. По результатам проведенных испытаний даже в присутствии покрытий с КБД 70/30 наблюдается лишь сравнительно небольшое уменьшение оптической плотности планктонной культуры *P. aeruginosa* (по сравнению с культурой, выращенной в присутствии покрытия без биоцида), а добавка КБД 80/20 с меньшим количеством биоцидного компонента на рост культуры *P. aeruginosa* PAO1 практически не влияет.

В зависимости от функционального назначения покрытия переход части ПГМГ-ГХ с поверхности материала в раствор может быть благоприятным обстоятельством (повышение эффективности биоцидного действия) или нежелательным фактором (снижение продолжительности защитного действия и возможное влияние на окружающую среду, например при попадании материала в сточные воды, подлежащие биологической очистке). Следует также учитывать, что условия культивирования микроорганизмов в водной среде являются значительно более благоприятными для роста культур, нежели условия эксплуатации большинства водно-дисперсионных красок, особенно для интерьерных работ. На кинетику вы-

свобождения биоцидных макромолекул из композита будет существенно влиять природа полимерной основы композита; применительно к покрытиям на основе ПВА проведение таких испытаний нецелесообразно в связи с недостаточной стойкостью ПВА к продолжительному воздействию водных сред (по данным ряда производителей, стойкость краски ВД-ВА-251 к статическому воздействию воды должна быть не менее 8–12 ч).

Качественные оценки роста биопленок микроорганизмов на исследуемых покрытиях согласуются с данными по подавлению роста планктонных культур. Рост биопленок *S. aureus* 209P и *R. erythropolis* 367-6 практически полностью подавляется в присутствии добавки КБД 70/30, тогда как добавка КБД 80/20 на образование биопленок грамположительных бактерий существенного действия не оказывает. Применение исследуемых добавок не влияет на рост биопленок *P. aeruginosa* PAO1.

Таким образом, настоящими результатами подтверждена эффективность исследуемых комплексных биоцидных добавок (в составе покрытий на основе ПВА) по отношению к грамположительным бактериям. В связи с недостаточной эффективностью добавок в условиях воздействия грамотрицательных бактерий *P. aeruginosa* PAO1

Таблица 3. Оценки роста микроорганизмов (суспензионной культуры и биопленки) при испытаниях покрытий на основе краски ВД-ВА без биоцидных добавок (контроль) и с различными добавками

Образец краски	Суспензионная культура (OD/OD ^{контроль}) × 100, %	Биопленка*
<i>P. aeruginosa</i> PAO1		
Без добавок	100	+
ПВА + монтмориллонит	95 ± 10	+
ПВА + КБД 70/30	70 ± 15	+
ПВА + КБД 80/20	100 ± 15	+
<i>S. aureus</i> 209P		
Без добавок	100	+
ПВА + ММТ	75 ± 20	+
ПВА + КБД 70/30	2 ± 2	–
ПВА + КБД 80/20	70 ± 10	+
<i>R. erythropolis</i> 367-6		
Без добавок	100	+
ПВА + ММТ	90 ± 15	+
ПВА + КБД 70/30	7 ± 5	–
ПВА + КБД 80/20	65 ± 15	+

*Наличие биопленки – “+”, отсутствие – “–”.

более ресурсоемкие испытания биостойкости покрытий, например по ISO 22196:2007, не проводились. Тем не менее данными результатами подтверждается возможность и перспективность применения алюмосиликатов как носителей для введения в водно-дисперсионные материалы функциональных добавок – полиэлектролитов (в том числе биоцидных гуанидиновых соединений), применение которых без носителей затруднительно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены комплексные биоцидные добавки, содержащие биоцидный полимер (полигексаметиленгуанидин гидрохлорид), иммобилизованный на неорганическом носителе – монтмориллоните. При этом биоцидный полимер адсорбируется на алюмосиликатной поверхности монтмориллонита и интеркалирует в его межслоевое пространство.

При введении КБД и свободного ПГМГ-ГХ в состав водно-дисперсионного материала не нарушается стабильность дисперсии; введение монтмориллонита приводит к существенному возрастанию вязкости дисперсии, тогда как добавление КБД практически не отражается на ее реологических свойствах. Водостойкость пленок ПВА мало изменяется при добавлении монтмориллонита и КБД, но значительно ухудшается при введении в пленку свободного ПГМГ-ГХ. Значит, для применения в составе водно-дисперсионных матери-

алов гуанидиновые поликатионы целесообразно использовать в форме органоминеральных комплексов.

Испытаниями водно-дисперсионных красок на основе дисперсии ПВА с добавками установлено, что при введении в материал КБД 70/30 и КБД 80/20 в количестве 1.4 мас.% эксплуатационные характеристики покрытий (водопоглощение, твердость, паропроницаемость) сохраняются удовлетворительными для возможного применения таких составов, как интерьерных красок. При этом введением комплексных биоцидных добавок обеспечивается подавление роста грамположительных бактерий в присутствии покрытий с биоцидными добавками.

Таким образом, непосредственное применение ПГМГ-ГХ в качестве биоцида в составе водно-дисперсионного материала недопустимо в связи с резким ухудшением водостойкости пленки. Для разрешения этой проблемы может быть эффективным применение полигуанидинов в составе органоминеральных комплексов с неорганическим носителем. В этом случае при введении добавки сохраняются стабильность дисперсии, водостойкость и твердость покрытия, также обеспечиваются биоцидные свойства материала по отношению к грамположительным бактериям. Полученные результаты подтверждают перспективность исследований, направленных на применение монтмориллонита как носителя для биоцидных и других катионных функциональных

добавок в составе водно-дисперсионных полимерных материалов.

Работа выполнена в рамках госзадания Института нефтехимического синтеза РАН (AAAA-A19-119020490054-7) и госзадания Федерального исследовательского центра биотехнологии РАН (122040800164-6).

Исследования проведены на приборах Центра коллективного пользования ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nichols D.* Biocides in Plastics. iSmithers Rapra Publishing. 2005.
2. *D'Arcy N.* // *Plast. Add. Comp.* 2001. V. 3. № 12. P. 12.
3. *Jones A.* // *Plast. Add. Comp.* 2009. V. 11. № 4. P. 26.
4. *Tambe S.P., Jagtap S.D., Chaurasiya A.K., Joshi K.K.* // *Progr. Organic Coat.* 2016. V. 94. P. 49.
5. *Makal U., Wood L., Ohman D.E., Wynne K.J.* // *Bio-materials.* 2006. V. 27. № 8. P. 1316.
6. *Giacomucci L., Raddadi N., Soccio M., Lotti N., Fava F.* // *New Biotechnology.* 2019. V. 52. P. 35.
7. *Kalinina I.G., Gumargalieva K.Z., Semenov S.A.* // *Protect. Metals Phys. Chem. Surf.* 2018. V. 54. № 7. P. 1330.
8. *Halima N.B.* // *RSC Advances.* 2016. V. 6. № 46. P. 39823.
9. *Zhurina M.V., Kallistova A.Y., Panyushkina A.E., Ganesen A.V., Mart'yanov S.V., Gerasin V.A., Sivov N.A., Tikhomirov V.A., Plakunov V.K.* // *Microbiology.* 2020. V. 89. P. 396.
10. *Bondarenko O., Juganson K., Ivask A., Kasemets K., Mortimer M., Kahru A.* // *Arch. Toxicology.* 2013. V. 87. № 7. P. 1181.
11. *Oule M.K., Azinwi R., Bernier A.M., Kablan T., Maupertuis A.M., Mauler S., Nevry R.K., Dembélé K., Forbes L., Diop L.* // *J. Medical Microbiol.* 2008. V. 57. № 12. P. 1523.
12. *Park D.U., Park J., Yang K.W., Park J.H., Kwon J.H., Oh H.B.* // *Molecules.* 2020. V. 25. № 14. P. 3301.
13. *Gerasin V.A., Mendeleev D.I., Kurenkov V.V., Menyashchev M.R.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. P. 1297.
14. *Holtz R.D., Lima B.A., Souza Filho A.G., Brocchi M., Alves O.L.* // *Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med.* 2012. V. 8. № 6. P. 935.
15. *Amann M., Minge O.* // *Synth. Biodegrad. Polym.* 2011. P. 137.
16. *Murray H.H.* // *Appl. Clay Sci.* 2000. V. 17. P. 207.
17. *Sas S., Danko M., Bizovská V., Lang K., Bujdák J.* // *Appl. Clay Sci.* 2017. V. 138. P. 25.
18. *Gerasin V.A., Kurenkov V.V., Pashkov O.V., Ilyin S.O.* // *Colloid J.* 2017. V. 79. P. 588.
19. *Куренков В.В., Пашков О.В., Герасин В.А.* // *Изв. высших учебных заведений. Сер. "Химия и химическая технология".* 2019. Т. 62. № 8. С. 126.
20. *Plakunov V.K., Mart'yanov S.V., Teteneva N.A., Zhurina M.V.* // *Microbiology.* 2016. V. 85. P. 509.
21. *Assem Y., Khalaf A.I., Rabia A.M., Yehia A.A., Zidan T.A.* // *Polym. Bull.* 2017. V. 74. P. 3015.
22. *Choudalakis G., Gotsis A.D.* // *Eur. Polym. J.* 2009. V. 45. № 4. P. 967.
23. *Langendonk R.F., Neill D.R., Fothergill J.L.* // *Front. Cellular Infect. Microbiol.* 2021. V. 11. P. 665759.
24. *Ciofu O., Tolker-Nielsen T.* // *Front. Microbiol.* 2019. V. 10. P. 913.
25. *Hemati S., Kouhsari E., Sadeghifard N., Maleki A., Omidi N., Mahdavi Z., Pakzad I.* // *New Microb. New Infect.* 2020. V. 38. P. 100794.