

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ГУАНИДИНСОДЕРЖАЩИХ БИОЦИДНЫХ ДОБАВОК ДЛЯ ВОДНО-ДИСПЕРСИОННЫХ КРАСОК

¹Хту Мьят К.К., ²Герасин В.А.*

¹*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*

²*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук*

*gerasin@ips.ac.ru

*Исследована возможность использования ряда катионных полиэлектролитов в качестве полимерных биоцидных добавок для водно-дисперсионного материала на основе стирол-акриловой дисперсии. Изучено влияние исследованных добавок на стойкость покрытия к воздействию грибов *Aspergillus niger*, а также на реологические свойства краски, эксплуатационные свойства покрытий. Установлены эффективные концентрации добавок, при которых обеспечивается подавление роста *Aspergillus niger*.*

Ключевые слова: полимер, краска, покрытие, биоцид, *Aspergillus niger*.

COMPARATIVE ASSESSMENT OF THE EFFICACY OF GUANIDINE-CONTAINING BIOCIDAL ADDITIVES FOR WATERBORNE PAINTS

¹Htoo Myat K.K., ²Gerasin V.A.

¹*D.I. Mendeleev Russian Chemical-Technological University*

²*A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS*

*Different cationic polyelectrolytes have been considered as possible biocidal additives for waterborne paints based on styrene-acrylic dispersion. The influence of the additives on the antifouling properties of the coating have been studied as well as the rheological properties of the paint and the performance characteristics of the coatings. The effective concentrations of the additives for inhibiting the growth of *Aspergillus niger* have been determined.*

Keywords: polymer, paint, coating, biocide, *Aspergillus niger*.

Введение

Устойчивая тенденция к развитию производства водно-дисперсионных лакокрасочных материалов (ЛКМ) обусловлена их экологической безопасностью и невысокой стоимостью. Водно-дисперсионные материалы (и покрытия на их основе) в процессе хранения и эксплуатации могут подвергаться био-разрушению под действием грибов и бактерий, поэтому важным компонентом водных ЛКМ являются биоцидные добавки [1, 2]. Различают тарные биоциды (для защиты ЛКМ при хранении в таре) и пленочные биоциды (для защиты лакокрасочных покрытий).

Большую роль в процессах биокоррозии лакокрасочных покрытий (ЛКП) играют микроскопические грибы, в частности родов *Aspergillus*, *Fusarium*, *Trichoderma* и др. [3]. Разрушение покрытия происходит в результате механического воздействия мицелия гриба и вследствие контакта полимера с метаболитами, выделяемыми при жизнедеятельности микромицетов.

Развитие каждого вида микроорганизмов возможно только при определенных значениях pH среды [4]. Поддержание pH среды на определенном уровне (с использованием буферных составов) позволяет обеспечивать защитное действие по отношению к тем или иным микроорганизмам [5]. Однако многие микроорганизмы выделяют вещества, влияющие на изменение pH среды. Поэтому одним из ха-

рактерных признаков биоповреждения краски является снижение рН.

Эффективность биоцидов зависит от их химического строения и от структуры и свойств (в том числе поверхностного заряда) клеточной стенки микроорганизмов [6]. В естественных условиях микробные клетки обладают общим отрицательным зарядом, поэтому среди биоцидов наиболее широко применяются катионные соединения.

Рациональный выбор биоцидных добавок для полимерных материалов различного назначения является сложной и актуальной задачей. Среди биоцидных добавок следует отметить относительно малотоксичные для теплокровных продукты на основе имидазола, изотиазолина, тиазола и триазинов, метилхлорацетамида, гетероциклических соединений, амидов галогенсодержащих кислот. С учетом сочетания эффективности и безопасности перспективны препараты на основе полигуанидинов [7], однако, к настоящему времени такие добавки [8, 9] не получили широкого распространения на практике в качестве средств защиты водно-дисперсионных красок, в том числе вследствие их возможного влияния на стабильность дисперсий.

Целью данной работы является сравнительная оценка эффективности ряда катионных полиэлектролитов, в том числе содержащих гуанидиновые функциональные группы, в качестве биоцидных добавок для водно-дисперсионных красок.

Экспериментальная часть

В исследованиях использовались вододисперсионная краска марки ВД-АК 201 белая (ГОСТ 52020–2003)-действ., плёнкообразующее – водная дисперсия сополимера бутилового эфира акриловой кислоты и стирола, не содержащая пластификаторов, марки «Акрилан 101» (производитель ООО «АК-РИЛАН»).

Исследуемые в качестве биоцидов поликатионы:

- полидиметилдиаллиламмоний хлорид (ПДАДМАХ) [10];
- сополимер метакрилоилгуанидина и диметилдиаллиламмоний хлорида (МГГХ/ДАДМАХ) [10];
- полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГ-ГХ) [11].

Полимер ПДАДМАХ и сополимер МГГХ/ДАДМАХ синтезированы в ИНХС РАН по методикам работы [10].

Полимер ПГМГ-ГХ, произведенный по ТУ 20.20.14–001–24851300–2018, приобретен в компании ООО «Альтерхим–ПРО» (Россия). Данное соединение применяется в качестве компонента дезинфицирующих растворов [11].

Для сравнения использовали краску, содержащую стандартный тарный биоцид Preventol D6 на основе изотиазолинонов и (этилендиокси)диметанола.

Образцы краски ВД-АК 201 без биоцидов приготовлены по заданной рецептуре на диспергаторе ЛДУ-3 МПР в соответствии с ГОСТ 52020–2003 – действ.

Образцы краски ВД-АК 201 с поликатионными биоцидами получены совмещением в колбе (на верхнеприводной мешалке) навески краски без биоцидов и навески 10 %-ного раствора биоцида. Концентрации биоцидов в полученных образцах красок составили 0,5; 0,7; 0,9; 1,2; 1,5 масс. %. Продолжительность смешения 20 мин, скорость вращения вала 450–470 мин⁻¹.

Образец краски ВД-АК 201 с биоцидом Preventol D6 получен от производителя.

Для исследования реологических свойств красок использовали реометр RM200 Touch (LAMY Rheology, Франция). Для кондиционирования образцов применена климатическая камера КХТВ-МО «Патриот» (Россия). Измерения водородного показателя образцов красок (до и после контаминации плесневыми грибами) проведены с использованием прибора «Эксперт-рН» (Россия). ЛКП наносили на подложки аппликатором КА1, ISO 16862. Для измерений блеска покрытий применен блескомер REFO 3 (Германия), ISO 2813–78. Измерения твердости покрытий проведены на маятнике Кенига согласно ГОСТ Р 52166–2003, измерения влагопоглощения пленок – согласно ГОСТ 21513–76 – действ., измерения адгезии покрытий – согласно ГОСТ 15140–78 – действ.

В экспериментах по оценке грибостойкости материалов и покрытий использовали культуру микроорганизма *Aspergillus niger* («черная плесень») [5], предоставленную ФГБУН «Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН».

Для оценки эффективности биоцидных добавок при хранении жидких водно-дисперсионных красок делали посев культуры в соотношении: навеска краски – 94 масс. %, питательная среда (40 %-ный раствор сахара) – 5 масс. %, культура микроорганизмов – 1 масс. %. Посуду предварительно стерилизовали при 110 °С. Емкости с образцами, закрытые крышкой (анаэробные условия), помещены в климатическую камеру при температуре 30–33 °С. Через 7 и 14 сут хранения в указанных условиях определяли рН образцов.

Для оценки грибостойкости ЛКП с биоцидными добавками в соответствии с ГОСТ 9.050–75 – действ. «Покрытия лакокрасочные и методы лабораторных испытаний на устойчивость к воздействию плесневых грибов» на стеклянные пластины наносили покрытие толщиной 120 мкм. Питательную среду, содержащую споры *A. niger*, распылителем наносили на пластины. Образцы подсушивали 3–4 мин и помещали в контейнер под углом 60° с расстоянием между пластинами не менее 20 мм. В центре контейнера поставлена лодочка с водой для поддержания влажности. Контейнеры термостатировали при 30–33 °С в течение 28 сут, через каждые 7 дней контейнеры приоткрывали на 3 мин для притока воздуха. Затем пластины извлекали из контейнеров и осматривали для выявления колоний *A. niger*.

Результаты исследований и их обсуждение

Введение полиэлектролитов может влиять на реологические свойства и на агрегативную стабильность красок на водной основе, так как в подобных системах полиэлектролиты могут быть флокулянтами. В связи с этим проведены измерения динамической вязкости образцов красок (перед измерением образец тщательно перемешивали). Полученные кривые течения характерны для псевдопластических жидкостей, пример – на рис. 1.

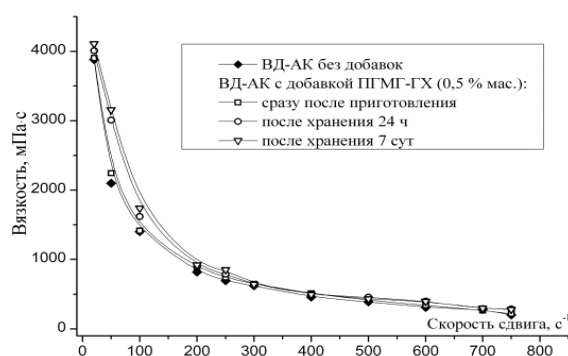


Рис. 1. Зависимости вязкости от скорости сдвига для образцов краски ВД-АК 201 без добавок и с 0,5 масс. % ПГМГ-ГХ: сразу после введения добавки, через 24 часа, через 7 сут

Зависимости вязкости ЛКМ (при скорости сдвига 100 с⁻¹) от концентрации биоцидных добавок представлены на рис. 2.

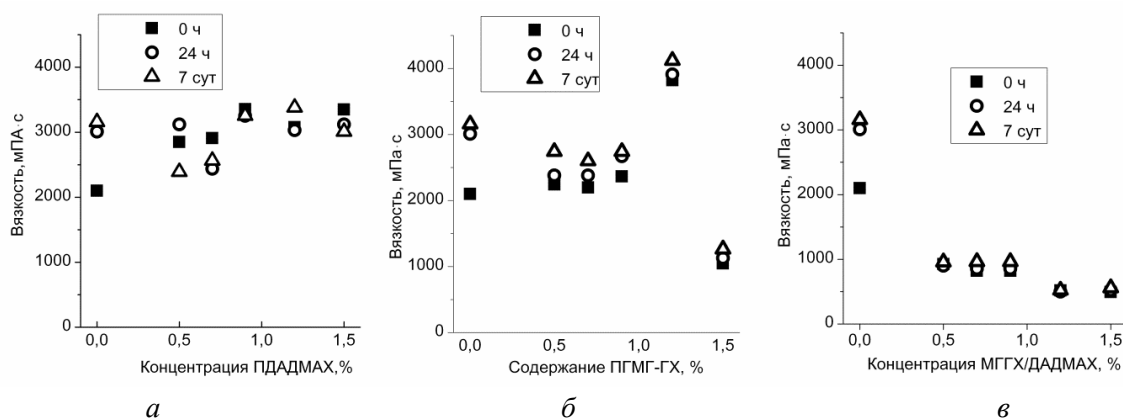


Рис. 2. Вязкость красок при скорости сдвига 100 с⁻¹ без добавок и с добавками ПДАДМАХ (а), ПГМГ-ГХ (б), МГГХ-ДАДМАХ (в) сразу после приготовления образца (0 ч), через 24 ч и через 7 сут

При хранении образца краски без добавок в течение 7 сут после приготовления вязкость материала повышается от 2100 до 3100 мПа·с, что может быть связано со структурообразованием дисперсии, более полным набуханием высокомолекулярных добавок-загустителей и другими факторами.

При увеличении концентрации ПДАДМАХ с 0,5 до 1,5 масс. % измеренная сразу после приготовления образца вязкость краски возрастает от 2100 до 3300 мПа·с. Однако вязкость образцов ЛКМ с содержанием ПДАДМАХ от 0,9 до 1,5 масс. % практически не изменяется при хранении.

При введении в краску ПГМГ-ГХ вплоть до концентрации 0,9 масс. % вязкость образцов изменяется незначительно. При содержании ПГМГ-ГХ 1,2 масс. % вязкость резко увеличивается. Увеличение содержания ПГМГ-ГХ до 1,5 масс. % приводит к значительному снижению вязкости материала.

Введение в краску сополимера МГГХ/ДАДМАХ при всех исследуемых концентрациях вызывает резкое снижение вязкости материала.

Произведена оценка эффективности исследуемых добавок в качестве тарных биоцидов. Для грибов характерно внешнее пищеварение: грибы выделяют в среду с питательными веществами кислотные гидролитические ферменты, и затем продукты гидролиза всасываются через клеточные стенки в цитоплазму. Поэтому в процессе роста и питания микроорганизмов повышается содержание ферментов в среде и понижается рН среды.

Повышение кислотности водно-дисперсионных красок может приводить к коагуляции краски, увеличению вязкости, снижению качества покрытий. В соответствии с ГОСТ Р 52020–2003 – действ. для водно-дисперсионных ЛКМ рН среды должен быть в пределах 6,5–9,5. В данной работе в качестве критерия для качественной оценки эффективности биоцида приняты рекомендации компании Flint Group [12], согласно которым значения рН водных красок для обеспечения хорошей текучести краски и адгезии покрытия должны составлять 8,0–9,5.

Результаты измерений рН образцов краски с различными добавками сразу после приготовления, а также через 7 и 14 сут после засева образцов культурой *A. niger*, представлены в табл. 1 (значения рН образцов, не укладывающиеся в диапазон 8,0–9,5, выделены полужирным курсивом).

Таблица 1

Изменение рН краски ВД-АК 201 с течением времени после введения биоцида и засева культурой *A. Niger*

Биоцид	Концентрация, масс. %	Время после засева <i>A. niger</i>		
		0 сут	7 сут	14 сут
		рН образца краски		
Нет	–	8,9	8,0	6,0
Preventol D6	0,5	8,8	8,6	7,7
ПГМГ-ГХ	0,5	8,9	6,6	5,3
	0,7	8,9	7,9	6,4
	0,9	9,0	9,0	7,7
	1,2	8,9	8,0	8,9
	1,5	8,5	8,9	8,4
ПДАДМАХ	0,5	8,9	9,2	4,9
	0,7	8,9	8,7	6,0
	0,9	8,9	8,4	8,0
	1,2	8,9	8,5	8,0
	1,5	8,7	8,9	8,6
МГГХ/ДАДМАХ	0,5	9,1	9,1	8,1
	0,7	9,2	9,2	9,1
	0,9	9,2	9,2	9,1
	1,2	9,2	9,0	9,0
	1,5	9,1	9,0	9,0

Значения рН краски после введения биоцидов близки к значениям рН для краски без биоцида и соответствуют нормативному интервалу ($8,0 < \text{pH} < 9,5$).

В «холостом» образце (без биоцидных добавок) после засева грибом *A. niger* и выдержки 7 или 14 сут наблюдалось значительное снижение рН, что свидетельствует об интенсивном росте микроорганизмов.

Для образца краски с содержанием 0,5 % стандартного биоцида (Preventol D6) снижение рН после засева грибом значительно меньше, чем для «холостого» образца. Однако через 14 дней эксперимента наблюдалось снижение рН до значений ниже 8,0.

Для образцов краски с биоцидом ПГМГ-ГХ через 14 сут после засева грибом наблюдалось снижение рН до значений ниже 8,0 при содержании ПГМГ-ГХ в краске 0,5; 0,7; 0,9 масс. %. При содержании ПГМГ-ГХ в краске 1,2 и 1,5 масс. % значительных изменений рН среды не наблюдалось, что свидетельствует об эффективном подавлении роста *A. niger*.

В образцах краски с ПДАДМАХ значительное снижение рН наблюдалось при концентрациях биоцида 0,5–0,7 масс. %. При содержании ПДАДМАХ 0,9–1,5 масс. % изменение рН краски при хранении – в пределах нормы.

Сополимер МГГХ/ДАДМАХ наиболее эффективен для подавления развития *A. niger* среди исследованных добавок: рост грибов *A. niger* подавляется уже начиная с концентрации добавки 0,5 масс. %.

Определение грибостойкости ЛКП проводили по стандартной методике. На покрытия нанесли споры *A. niger* с питательной средой и выдерживали 28 сут в климатической камере, затем образцы окрашивали водным раствором красителя кристаллического фиолетового и визуально оценивали согласно ГОСТ 9.050–2021 – действ. по шестибальной шкале (наименьший балл 0 – под микроскопом спор и колоний не обнаружено, наибольший балл 5 – невооруженным глазом видно развитие грибов на более 25 % поверхности).

Наличие колоний грибов на образцах оценивали невооруженным глазом и под микроскопом (увеличение $\times 40$). Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Данные грибостойкости, влагопоглощения и твердости ЛКП

Биоцид	Концентрация, масс. %	Оценка грибостойкости, балл	Влагопоглощение, %	Твердость, усл. ед.
Нет	–	3	15,2	0,33
Preventol D6	0,5	2	13,1	0,34
ПГМГ-ГХ	0,5	3	33,9	0,32
	0,7	3	31,4	0,34
	0,9	2	32,3	0,39
	1,2	0	33,5	0,44
	1,5	0	31,5	0,49
ПДАДМАХ	0,5	3	33,7	0,36
	0,7	3	38,3	0,34
	0,9	2	38,8	0,38
	1,2	0	47,2	0,38
	1,5	0	34,9	0,43
МГГХ/ ДАДМАХ	0,5	0	16,7	0,43
	0,7	0	17,0	0,44
	0,9	0	13,7	0,44
	1,2	0	15,7	0,44
	1,5	0	16,3	0,50

На покрытии без биоцидов после эксперимента невооруженным глазом видны мицелий и спороношение, грибостойкость покрытия соответствует баллу 3. На поверхности покрытия с фунгицидом Preventol Д6 под микроскопом виден развитый мицелий, грибостойкость соответствует баллу 2 (однако данная добавка относится к тарным биоцидам, а не пленочным).

На покрытиях с ПГМГ-ГХ и ПДАДМАХ концентрацией 0,5 и 0,7 масс. % под микроскопом виден развитый мицелий. При содержании этих биоцидов 0,9 масс. % мицелий и/или спороношение видны под микроскопом. При 1,2–1,5 масс. % – прорастания спор и конидий не выявлено даже под микроскопом.

В покрытиях с сополимером МГГХ/ДАДМАХ фунгицидный эффект наблюдается уже при содержании сополимера в краске 0,5 масс. % (под микроскопом прорастания спор и колоний не обнаружено).

В некоторых случаях введение полиэлектролитов в ЛКМ может приводить к снижению качества покрытий, поэтому было исследовано влияние данных биоцидных добавок на эксплуатационные характеристики ЛКП.

Добавление в краску ПДАДМАХ и ПГМГ-ГХ приводит к значительному повышению влагопоглощения ЛКП (см. табл. 2), что связано с высокой гидрофильностью этих добавок. Введение в материал МГГХ/ДАДМАХ и стандартного биоцида Preventol Д6 мало влияет на влагопоглощение ЛКП.

Твердость ЛКП повышается при увеличении концентрации всех исследуемых добавок-поликатионов (см. табл. 2).

Значения блеска покрытия мало зависят от вида и количества вводимых биоцидов. Все измеренные значения блеска (при 20° – 0,8-1,3, при 60° – 1,4-1,9, при 85° – 0,7-1,7) находятся в диапазоне от 0,5 до 1,8, что соответствует глубоко матовым покрытиям.

Адгезию ЛКП определяли методом решетчатых надрезов с визуальной оценкой состояния покрытия по четырехбалльной системе. Независимо от концентрации биоцидов адгезия всех покрытий составила 1–2 балла.

Выводы

Подтверждена принципиальная возможность применения высокомолекулярных биоцидных соединений ПДАДМАХ, МГГХ/ДАДМАХ, ПГМГ-ГХ в качестве биоцидных добавок для водно-дисперсионного лакокрасочного материала на основе стирол-акриловой дисперсии.

Исследования эффективности добавок в качестве тарных и пленочных биоцидов показали: рост колоний *Aspergillus niger* эффективно подавляется при введении в материал ПДАДМАХ и ПГМГ-ГХ в концентрациях от 1,2 % и выше, при введении МГГХ/ДАДМАХ – в концентрациях от 0,5 % и выше.

Эксплуатационные характеристики покрытий при введении в рецептуру ЛКМ исследуемых добавок остаются удовлетворительными: увеличивается твердость покрытия без существенных изменений блеска и адгезии. Однако необходимо учитывать повышение влагопоглощения ЛКП при введении добавок ПДАДМАХ и ПГМГ-ГХ, что может быть существенным для эксплуатации покрытий во влажном климате.

Таким образом, для применения в качестве биоцидной добавки гуанидинсодержащий сополимер МГГХ/ДАДМАХ представляется достаточно перспективным, так как существенно превосходит по биоцидной эффективности другие рассмотренные полиэлектролиты, а также стандартный биоцид на основе изотиазолинонов и (этилендиокси)диметанола. Однако непосредственное применение данного сополимера в составе водно-дисперсионных красок связано с проблемами обеспечения стабильности реологических свойств и агрегативной устойчивости материалов. Для разрешения этих проблем перспективным подходом может быть иммобилизация поликатионных сополимеров на неорганических носителях.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

Библиография

1. Paz-Villarraga C.A., Castro Í.B., Fillmann G. Biocides in antifouling paint formulations currently registered for use // Environmental Science and Pollution Research. 2022. V. 29. P. 30090–30101.
2. Holtz R.D., Lima B.A., Souza Filho A.G., Brocchi M., Alves O.L. Nanostructured silver vanadate as a promising antibacterial additive to water-based paints // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. 2012. V. 8, N 6. P. 935–940.

3. Пехташева Е.Л., Неверов А.Н., Заиков Г.Е., Стоянов О.В., Русанова С.Н. Биоповреждения и защита лакокрасочных материалов // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. С. 149–152.
4. Рыкова Л.И., Черняева М.И. Основы микробиологического контроля консервного производства: учеб. пособие. М.: Пищевая промышленность, 1967. 404 с.
5. Копылова Т.И., Гузий С.Г., Божелко И.К., Коновалова А.А., Сабадаха Е.Н. Оценка стойкости водно-дисперсионных красок по отношению к плесневым грибам рода *Aspergillus* // Труды БГТУ. Серия 1: Лесное хозяйство, природопользование и переработка возобновляемых ресурсов. 2022. Т. 252, № 1. С. 208–216.
6. Ayala-Torres C., Hernández N., Galeano A., Novoa-Aponte L., Soto C.-Y. Zeta potential as a measure of the surface charge of mycobacterial cells // *Annals of Microbiology*. 2014. V. 64. P. 1189–1195.
7. Zhurina M.V., Bogdanov K.I., Mendeleev D.I., Tikhomirov V.A., Pleshko E.M., Gannesen A.V., Kurenkov V.V., Gerasin V.A., Plakunov V.K. Phylogenetic constitution and survival of microbial biofilms formed on the surface of polyethylene composites protected with Polyguanidine biocides // *Coatings*. 2023. V. 13, N. 6. P. 1–21.
8. Патент РФ № 2195473 С1. Лакокрасочный материал с биоцидными свойствами / Кудрявцев Б.Б., Гурова Н.Б., Ревина А.А., Егорова Е.М., Седишев И.П. 2002.
9. Патент РФ № 2131897 С1. Биоцидная краска «Биокрапаг» / Ефимов К.М. 1999.
10. Sivov N.A., Kleshcheva N.A., Valuev I.L., Valuev L.I. Biocidal Copolymers of Methacryloylguanidine Hydrochloride with Methacrylamide and Diallyldimethylammonium Chloride // *Polymer Science. Series B*. 2021. V. 63. P. 531–535.
11. Воинцева И.И., Гембицкий П.А. Полигуанидины – дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы. М.: ЛКМ-пресс, 2009. 303 с.
12. Flint Group Narrow Web. pH красок на водной основе // Информационный бюллетень. Август 2008. 2 с.