

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 674.048.3, 674.048.4

DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2023.4/25>**Андріянова М.В.**

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

Головенко В.О.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

Лінькова О.В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

РОЗРОБКА СКЛАДУ ЛАКОФАРБОВИХ МАТЕРІАЛІВ З ВИКОРИСТАННЯМ СОЛЕЙ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНУ ДЛЯ ЗАХИСТУ ДЕРЕВИНИ ВІД ДІЇ МІКРООРГАНІЗМІВ

Розвиток сучасної промисловості спрямований на екобудівництво, що дозволяє поєднувати використання сучасних будівельних матеріалів та деревини. Стабільний попит на деревину досить великий, незважаючи на її низьку біостабільність в жорстких атмосферних умовах (змінна температура, вологість та інше). Для підвищення біологічної стабільності деревини застосовуються різні методи і у тому числі просочення біоцидними розчинами та нанесення лакофарбових покриттів. Більшість методів захисту деревини наносять значну шкоду навколишньому середовищу, і серед них найбільша небезпека є від застосування різних речовин, що є токсичними не лише для мікроорганізмів, що пошкоджують деревину, але й по відношенню до людини та тварин. В останні роки спостерігається стабільна тенденція до підвищення вимог щодо екологічної безпеки біоцидних засобів для деревини та продукції з неї. Тому розробка та дослідження безпечних біоцидних речовин та створення на їх основі лакофарбових матеріалів є актуальним напрямком. В роботі обґрунтовано актуальність створення складів лакофарбових матеріалів з використанням солей полігексаметиленгуанідину для захисту деревини від дії мікроорганізмів. На основі аналізу практики розроблення біоцидних речовин визначено перспективність додавання до водних дисперсій солей полігексаметиленгуанідину для покращення їх стійкості до мікробіологічного зараження. З'ясовано, що позитивний досвід від використання солей полігексаметиленгуанідину в складах водних дисперсій дозволяє використати їх і під час розроблення складів лакофарбових матеріалів, а саме біоцидних просочуючих розчинів для деревини та покриття на їх основі. Експериментальними дослідженнями за стандартними методиками показано, що додавання полігексаметиленгуанідин гідрохлориду (ПГМГ-ГХ) та гідрофосфату (ПГМГ-Ф) у кількості 1,5–2% (мас.) дозволяє повністю відновити заражені водні дисперсії, продовжити термін їх зберігання та подальше використання. На основі полівінілацетатної дисперсії розроблено біоцидний просочуючий розчин для деревини кольору махагон, яка містить 1,5–2 мас.% ПГМГ-ГХ та ПГМГ-Ф.

Ключові слова: деревина, біоцид, полігексаметиленгуанідин, водна дисперсія, лакофарбовий матеріал

Постановка проблеми в загальному вигляді. В сучасних умовах, зважаючи на господарську діяльність більшості країн світу направлену на збереження навколишнього середовища актуальним є екобудівництво, що ґрунтується на поєднанні сучасних будівельних матеріалів та ефективного використанні деревини. Однак слід враховувати, що експлуатація дерев'яних конструкцій, особливо у різних атмосферних умовах, призводить до їх руйнування під дією

вологи, сонячного світла, мікроорганізмів та інших несприятливих умов. В результаті чого деревина втрачає міцність, розтріскується, вкривається плямами, піддається гниттю та втрачає свої декоративні та конструкційні властивості. Для захисту виробів з деревини від руйнування та продовження строку їх служби, використовують різні методи, серед яких найбільш розповсюдженим є просочення біоцидними розчинами та нанесення лакофарбових покриттів [1].

Зважаючи на більш жорсткі вимоги з охорони навколишнього середовища, головна вимога, що пред'являється до усіх біоцидів – це відсутність у їх складі ртуті, фенолу, формальдегіду, метало-органічних сполук. Крім того, вони повинні бути безколірними, нелеткими, низько токсичними, сумісними з іншими компонентами та економічними [2].

На теперішній час, незважаючи на широкий асортимент сировини, не існує універсального біоциду, адже більшість антисептичних засобів захищають від дії грибів та водоростей, але не стійкі до біоруйнувань, і навпаки. Як правило, оптимальний захист досягається при концентрації біоциду достатній для знезараження деревини або лакофарбового покриття, а також для попередження вторинного зараження та повільного його вимивання.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. В останній час комплексна обробка деревини за допомогою хімічних сполук стає все більш обмеженою у застосуванні через виражену токсичність і шкідливий вплив на навколишнє середовище. Адже область застосування дерев'яних конструкцій представляє собою дуже активну сферу досліджень і розробок, зумовлену необхідністю виробляти високоякісні матеріали, що здатні відповідати конкурентним викликам, а також різним екологічним нормам і обмеженням. На ці критичні вимоги відповідає перехід від лакофарбових покриттів на основі розчинників або без розчинників до покриттів на водній основі, від синтетичних продуктів до натуральних або навіть сумішей.

Традиційно захист деревини від грибків, плісняви, цвілі або комах ефективно забезпечувався просоченням різними речовинами, що мають спрямовану дію на різні біологічні агенти. А саме, фунгіциди, що захищають від грибів та інших мікробіологічних організмів, інсектициди, що захищають від комах та ін. Комплексним захистом для деревини вважається використання біоцидів, що відповідно до сучасних вимог повинні мати високу захисну здатність від дії руйнівних та фарбуючих грибів, мікроорганізмів та ін.; легкість проникнення у структуру деревини без зміни фізико-механічних властивостей останньої; підвищену атмосферостійкість; стабільність щодо тривалого зберігання та в процесі використання та інше [1–4].

Введення Директиви ЄП та Ради ЄС 98/8/ЄС та низки інших супровідних законодавчих актів Євросоюзу зробило більш суворий підбір складових компонентів біоцидів, й взагалі обмежило

застосування миш'яковмісних засобів, а також ртуті, фтору, пентахлорфенолу і його солей та ін. Для інших дозволених промислових біоцидів також введені жорсткі екологічні вимоги щодо відсутності канцерогенної та мутагенної дії.

Серед препаратів, які максимально відповідають вищезгаданним вимогам щодо біоцидних засобів, цікавими є полімерні сполуки гуанідину або поліалкіленгуанідини (ПАГ). Ця група біоцидів за низкою параметрів суттєво відрізняється від традиційних препаратів, які виготовляють на основі четвертинних амонієвих сполук, альдегідів, похідних фенолу, хлорактивних сполук та ін.

Власне полігексаметиленгуанідин гідрохлорид представляє собою полікатіонний електроліт, що має унікальний комплекс фізико-хімічних та біоцидних властивостей, завдяки яким галузі застосування його доволі широкі у різних сферах життєдіяльності людини. Полігексаметиленгуанідин гідрохлорид не має кольору та запаху, пожегобезпечний, вибухобезпечний, повністю розчинний як у воді так і у спирті, не втрачає своїх властивостей при низьких температурах, не розкладається та зберігає свої фізико-хімічні та біоцидні властивості до температури +120°C [5–7].

Тож підсумовуючі можна сказати, що технологічні аспекти розширення асортименту та / або заміна біоцидних препаратів імпортного виробництва на препарати вітчизняного виробництва для захисту деревини та дерев'яних будівельних конструкцій від дії мікроорганізмів (гриби, комахи, лишайники тощо) є актуальною проблемою, якій присвячено праці вітчизняних та зарубіжних вчених [1–4]. Проте, залишаються невирішеними окремі сторони цієї проблеми і виникають нові виклики.

Метою роботи є наукове обґрунтування, оптимізація складу та вивчення властивостей біоцидних препаратів стійких до мікробіологічного зараження, та створення на їх основі лакофарбових матеріалів для захисту деревини.

Виклад основного матеріалу дослідження. Дослідження проводили з використанням полігексаметиленгуанідин гідрохлориду (ПГМГ-ГХ) та полігексаметиленгуанідин гідрофосфату (ПГМГ-Ф), що одержували за методикою, вказаною у роботі [5].

Для порівняння мікробіологічної дії та сумісності з біоцидами використовували стирол-акрилову дисперсію та полівінілацетатну дисперсію.

Порівняння мікробіологічної дії здійснювали з промисловими біоцидами виробництва США та Німеччина.

Роботу проводили у 3 етапи:

– дослідження антисептичної дії водних розчинів полімерів щодо бактеріальної, грибної мікрофлори та дії дріжджових мікроорганізмів;

– дослідження властивостей водних розчинів ПГМГ-ГХ та ПГМГ-Ф як біоцидних компонентів водних дисперсій;

– розробка лакофарбового матеріалу з підвищеною стійкістю до мікробіологічного зараження.

Для досліджень брали ПГМГ-ГХ в трьох концентраціях 1, 3, 7% (мас.). Готували два варіанти поживних середовищ: для вирощування бактеріальної мікрофлори без глюкози та грибної мікрофлори з додаванням 3% глюкози. На поверхню стерильних поживних середовищ в стерильних умовах робили відбитки дерев'яними (сосновими) зразками. Після чого чашки помістили в термостат для вирощування бактеріальної мікрофлори при температурі 36 °С, грибної – 28–29 °С протягом 3–7 діб. В якості контролю були зразки без обробки біоцидами.

Після цього здійснювали додаткове дослідження по встановленню антифунгіцидної дії водних розчинів ПГМГ-ГХ та ПГМГ-Ф. Для цього на фільтрувальний папір, поміщений у чашки Петрі наносили однакові кількості попередньо зараженої стирол-акрилової дисперсії. Після цього у чашки Петрі поміщали зразки деревини, що були просочені водними розчинами ПГМГ-ГХ та ПГМГ-Ф в трьох концентраціях 1, 3, 7% (мас.). Дослідження проводили при температурі $28 \pm 0,1$ °С та відносній вологості більше 90%. Тривалість досліджень з моменту встановлення режиму – 1 місяць з проміжною оцінкою через кожні 7 діб. Відтворюваність результатів оцінювали за п'яти дослідженнями.

Для досліджень властивостей ПГМГ-ГХ та ПГМГ-Ф в якості біоцидного компоненту для водно-дисперсійних лакофарбових матеріалів було обрано стирол-акрилову дисперсію, яка вже попередньо була заражена мікроорганізмами, що підтверджувалося наявністю різкого запаху

в даній дисперсії та грибків. Обраний біоцидний компонент ПГМГ-ГХ або ПГМГ-Ф (конц. 1%) у кількості від 0,5 мас.% до 2% (мас.) додавали у дисперсію та визначали вплив даного компонента на мікроорганізми у присутності індикатора. Штучне старіння здійснювали при 60°C та через кожні сім днів спостерігали за зміною забарвлення дисперсії протягом 28 діб.

Особливістю ПГМГ є те, що за комплексом токсикологічних, мікробіологічних та санітарно-технологічних властивостей він відноситься до малотоксичних речовин IV класу; не характеризується алергенною дією та не накопичується в організмі людини [7].

Дослідження антисептичної дії водних розчинів ПГМГ-ГХ та ПГМГ-Ф щодо бактеріальної, грибної мікрофлори та дії дріжджових мікроорганізмів показали, що при обробці зразків виявлена наступна закономірність, представлена у табл. 1.

Як видно з результатів, представлених в табл. 1 кількість бактеріальної мікрофлори зі збільшенням концентрації ПГМГ-ГХ знижується, що свідчить про ефективну біоцидну дію.

Щодо грибної мікрофлори вже при використанні 1%-вого водного розчину ПГМГ-ГХ кількість колоній мікроорганізму *p. Aspergillus* та колоній *p. Penicillium* знижується в два рази. А для зразка деревини, просоченого 3%-вим розчином ПГМГ-ГХ вже спостерігається повна відсутність грибної мікрофлори (цвілеві гриби). Аналогічно проявляється антифунгіцидна дія щодо виявлених дріжджових мікроорганізмів *p. Candida*, *p. Saccho-Romyses*. Результати досліджень представлені у табл. 2.

Встановлено, що чисті зразки деревини, що не містять біоцидні компоненти практично повністю вкриті міцелієм. На зразках, що просочені 1%-вим розчином ПГМГ, спостерігається незначне зараження міцелієм. При цьому наявна ярко виражена зона відсутності зростання міцелію. Зразки деревини, просочені вже 3%-вим розчином ПГМГ, повністю чистий від міцелію.

Таблиця 1

Вплив концентрації водного розчину ПГМГ-ГХ на бактеріальну та грибну мікрофлору

| Концентрація водного розчину ПГМГ-ГХ, % | Кількість колоній мікрофлори | | | |
|---|------------------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| | бактеріальної | грибної (цвілеві гриби) | | інші дріжджові мікроорганізми |
| | | <i>p. Aspergillus</i> | <i>p. Penicillium</i> | |
| Чистий необроблений зразок | 120 | 4 | 2 | наявні |
| 1 | 90 | 2 | 1 | наявні |
| 3 | 58 | відсутні | | відсутні |
| 7 | 35 | відсутні | | відсутні |

Таблиця 2

Вплив концентрації водного розчину ПГМГ на антифунгіцидну дію

| Концентрація водного розчину полімеру (мас.), % | А, бал зараження зразків | |
|---|--------------------------|--------|
| | ПГМГ-ГХ | ПГМГ-Ф |
| 1 | 2 | 2 |
| 3 | 0 | 0 |
| 7 | 0 | 0 |
| Чистий зразок без біоцидного компонента | 5 | |

Примітка: 0 – відсутнє зростання міцелію, 1 – невеликі сліди зростання міцелію, 2 – (1–10)% площі зразка заражене міцелієм; 3 – (10–30)% площі зразка заражене міцелієм; 4 – (30–70)% площі зразка заражене міцелієм; 5 – більше 70% площі зразка заражене міцелієм.

Відомо, що ефективний захист деревини від руйнувань при експлуатації в атмосферних умовах досягається не лише при оптимальному виборі біоциду, але й при виборі латексів, з яких найбільше розповсюдження отримали акрилатний, стирол-акрилатний, поліуретановий та ін. Зважаючи на це, для початкових дослідження властивостей полігексаметиленгуанідин-фосфату в якості біоцидного компонента для водно-дисперсійних лакофарбових матеріалів було обрано стирол-акрилову дисперсію, яка вже попередньо була заражена мікроорганізмами, що підтверджувалося наявністю різкого запаху в даній дисперсії та грибків.

За результатами здійснених досліджень (рис. 1а та 1б, криві 1) встановлено, що всі зразки з ПГМГ-ГХ, ПГМГ-Ф характеризуються високим біоцидним захистом.

Однак після штучного старіння (рис. 1а, крива 2) ефективність біоцидного захисту ПГМГ-ГХ

суттєво зменшується, що пов'язано з блокуванням гуанідинової групи карбоксильною, що входить до складу стирол-акрилової дисперсії [6].

Для ПГМГ-Ф спостерігається інша залежність (рис. 1б, рис. 2) – бал зараження зі збільшенням концентрації біоцидного компонента знижується від 5 до 1.5. Згідно чого можливо стверджувати, що використання даного біоцидного компонента повністю знезаражує стирол-акрилову дисперсію та відновлює її.

При цьому встановлено, що вже при додаванні біоцидів у концентрації більше 1% (мас.) стирол-акрилова дисперсія руйнується. Це пов'язано з тим, що ПГМГ є катіонним поліелектролітом, в той час як стирол-акрилова дисперсія – аніонним поліелектролітом, тобто при збільшенні концентрації ПГМГ-ГХ відбувається міжмолекулярна взаємодія, при цьому гуанідинові групи вступають у взаємодію та втрачають свої бактеріцидні властивості [6].

З метою розробки лакофарбового матеріалу з підвищеною стійкістю до мікробіологічного зараження та зважаючи на отримані результати, була досліджена сумісність ПГМГ-ГХ та ПГМГ-Ф з рядом промислових найбільш розповсюджених дисперсій, а саме стирол-акрилова, поліуретанова та полівінілацетатна.

Показано, що ПГМГ як поліелектроліт катіонного характеру може використовуватись для дисперсій катіонного типу, аніонні дисперсії він руйнує. Тому для подальших досліджень була обрана катіонна полівінілацетатна дисперсія (ПВА), на основі якої готували біоцидний просочувальний розчин, властивості якого представлені у таблиці 3.

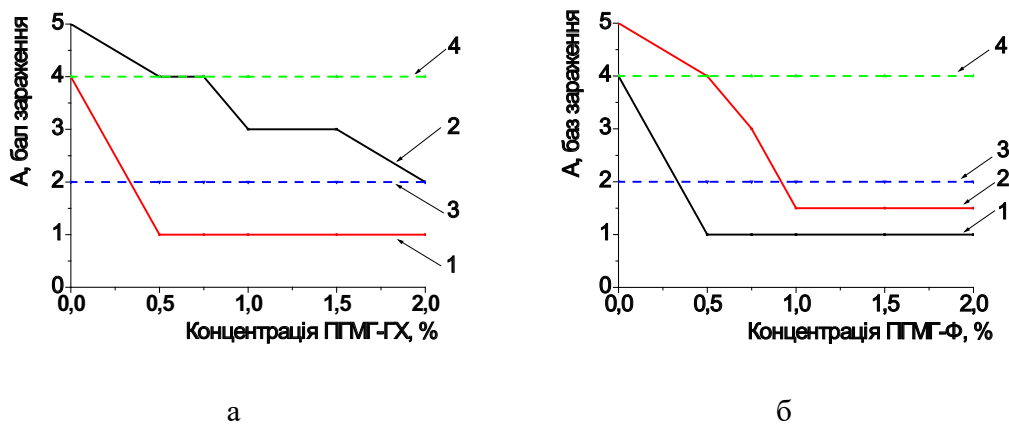


Рис. 1. Залежність впливу концентрації ПГМГ-ГХ (а) та ПГМГ-Ф (б) на мікробіологічну стійкість дисперсії: 1 – до штучного старіння; 2 – після штучного старіння; 3 – біоцид на основі оксазолідину після штучного старіння; 4 – біоцид на основі триазолів після штучного старіння

Таблиця 3

Властивості лакофарбового матеріалу для деревини кольору махагон та покриття на його основі

| Найменування показника | Значення |
|--|--|
| Зовнішній вигляд плівки покриття | Плівка покриття однорідна, гладка без зморщування та оспінення |
| Умовна в'язкість за в'язкозиметром ВЗ-246 з діаметром сопла 4 мм (ВЗ-4) при 20 °С, с: – ПГМГ-ГХ – ПГМГ-Ф | 10,5 10,6 |
| Масова частка нелетких речовин, %: – ПГМГ-ГХ – ПГМГ-Ф | 12,9 13,0 |
| Глибина проникнення просочуючого розчину в деревину, мм: – ПГМГ-ГХ – ПГМГ-Ф | 1,4 1,2 |

Встановлено, що отриманий лакофарбовий матеріал відповідає вимогам та його можна рекомендувати у якості біоцидного просочуючого розчину.

Для забезпечення зручності при нанесенні даного лакофарбового матеріалу до його складу було додано водорозчинний фарбник, який надає поверхні колір махаон. Використання кольоро-

вого біоцидного просочувального розчину для деревини завдяки своїм властивостям зберігає та підкреслює природну структуру дерева.

Використання ПВА дисперсії як плівкоутворюючого компоненту дозволяє рекомендувати розроблений біоцидний просочуючий розчин для фарбування, просочування та захисту дерев'яних поверхонь внутрішніх приміщень, а також для декоративного фарбування меблів та ін..

Висновки і пропозиції. В результаті проведеної роботи встановлено, що:

- водні розчини ПГМГ (мін. конц. 1%) проявляють високу антисептичну та антифунгіцидну дію;
- додавання ПГМГ-ГХ та ПГМГ-Ф у кількості 1,5–2% (мас.) дозволяє відновити заражену стирол-акрилову дисперсію, продовжити їх термін зберігання та подальше використання;
- водні розчини ПГМГ-ГХ та ПГМГ-Ф можна рекомендувати у якості біоцидного компоненту лакофарбових матеріалів як плівкового так і тарного призначення.

Розроблено лакофарбовий матеріал, що рекомендується як біоцидний просочуючий розчин для деревини, яка містить 1,5–2 мас.% ПГМГ-ГХ та ПГМГ-Ф.

Таким чином, проведені дослідження дають можливість вважати, що використання ПГМГ забезпечує високу стійкість до мікробіологічного зараження.

Список літератури:

1. Пінчевська О.О., Горбачова О.Ю. Захисне оброблення дерев'яних конструкцій. К.: 2013. 191 с.
2. Teaca C.-A., Roşu D., Mustaţă F., Rusu T., Roşu L., Roşca I., Varganici C. D. Natural bio-based products for wood coating and protection against degradation: A Review. *BioRes.* 2019. № 14(2). P. 4873-4901.
3. Перебинос А.Р., Кривомаз Т.І. Фунгіциди в практиці захисту дерев'яних будівельних конструкцій від мікропошкоджень. *Науково-практичний журнал. Екологічні науки.* 2018. № 1(20). С. 151-155.
4. Schultz T.P., Nicholas D.D., McIntyre C.R. Recent patents and developments in biocidal wood protection systems for exterior applications. *Recent patents on materials science.* 2008, № 1, p. 128-134.
5. Янова К.В. Синтез та вивчення властивостей поліаміногуанідинів / Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Дніпропетровськ. 2003. 19 с.
6. Жартовський С.В., Магльована Т.В., Нижник Т.Ю., Жартовський С.В. Екологічні аспекти використання гуанідинових полімерів в умовах надзвичайних ситуацій. Черкаси: 2017. 210 с.
7. Малецький М.М. Антисептичні засоби на основі похідних гуанідину та методи їх стандартизації. *Фармацевтичний часопис.* 2007. № 1. С. 66-69.

Andriianova M.V., Holovenko V.O., Lin'kova O.V. DEVELOPMENT OF THE COMPOSITION OF PAINT MATERIALS USING POLYHEXAMETHYLENEGUANIDINE SALTS FOR WOOD PROTECTION AGAINST THE ACTION OF MICROORGANISMS

The development of modern industry is aimed at eco-building, which allows combining the use of modern building materials and wood. The stable demand for wood is quite large, despite its low biostability in harsh atmospheric conditions (variable temperature, humidity, etc.). To increase the biological stability of wood, various methods are used, including impregnation with biocidal solutions and application of paint coatings. Most methods of wood protection cause significant damage to the environment, and among them the greatest danger is from the use of various substances that are toxic not only to wood-damaging microorganisms, but

also to humans and animals. In recent years, there has been a steady tendency to increase the requirements for the environmental safety of biocides for wood and its products. Therefore, the development and research of safe biocidal substances and the creation of paint and varnish materials based on them is an urgent direction. The work substantiates the relevance of creating compositions of paint and varnish materials using polyhexamethyleneguanidine salts to protect wood from the action of microorganisms. Based on the analysis of the practice of developing biocidal substances, the perspective of adding polyhexamethyleneguanidine salts to aqueous dispersions to improve their resistance to microbiological contamination was determined. It has been found that the positive experience from the use of polyhexamethyleneguanidine salts in the composition of aqueous dispersions allows you to use them during the development of compositions of paint and varnish materials, namely, biocidal impregnating solutions for wood and coatings based on them. Experimental studies using standard methods have shown that the addition of polyhexamethyleneguanidine hydrochloride (PGMG-HC) and hydrogen phosphate (PGMG-F) in the amount of 1.5–2% (wt.) allows you to completely restore contaminated aqueous dispersions, extend their shelf life and further use. Based on polyvinyl acetate dispersion, a biocidal impregnation solution for mahogany-colored wood was developed, which contains 1.5–2 wt.% PGMG-HC and PGMG-F.

Key words: wood, biocide, polyhexamethyleneguanidine, water dispersion, paint material.