

**А.И. ВЕЗЕНЦЕВ, О.А. ВОРОНЦОВА, Л.Ю. САХНОВА, В.Д. БУХАНОВ**

## ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА

Исследованы зависимости физико-химических свойств от состава композиций защитно-декоративных покрытий на основе жидкого калиевого и калий-натриевого стекла с добавлением акрилового латекса. Защитно-декоративное покрытие на основе жидкого стекла является бактериостатическим, а микродобавка пиритиона цинка позволяет получать биоцидные покрытия. Покрытия являются влаго- и морозостойким, пожаро- и взрывобезопасным, устойчивым к воздействию агрессивных сред (кислотных дождей). Кривые термического анализа имеют выраженный эндотермический минимум в температурном интервале 360-385°C и экзотермический эффект в интервале 440-525°C, последний менее выраженный для образцов с большим содержанием жидкого стекла.

**Ключові слова:** . фізико-хімічні власності, захисно-декоративне покриття, рідке скло.

Исследованы зависимости физико-химических свойств от состава композиций защитно-декоративных покрытий на основе жидкого калиевого и калий-натриевого стекла с добавлением акрилового латекса. Защитно-декоративное покрытие на основе жидкого стекла является бактериостатическим, а микродобавка пиритиона цинка позволяет получать биоцидные покрытия. Покрытия являются влаго- и морозостойким, пожаро- и взрывобезопасным, устойчивым к воздействию агрессивных сред (кислотных дождей). Кривые термического анализа имеют выраженный эндотермический минимум в температурном интервале 360-385°C и экзотермический эффект в интервале 440-525°C, последний менее выраженный для образцов с большим содержанием жидкого стекла.

**Ключевые слова:** физико-химические свойства, защитно-декоративное покрытие, жидкое стекло.

This study presents research dependents physical-chemical properties on compound protective-decorative coating base on potassium or potassium-sodium silicate water glass with additive acrylic latex. Protective-decorative coating base on liquid glass are bacteriostatic, micro additives Zinc Pyrithione does biocide coating. Protective-decorative coatings base on liquid glass are water-resistance and resistance to aggressive acidomedium, fire-explosion safety, frostproof. DSC curves have well-defined endothermic minimum at 360-385°C and exothermic effect at 440-525°C. Exothermic effects are less for simples with more liquid glass containing.

**Keywords:** characterizations, protective-decorative coating, liquid glass

### Введение.

В лакокрасочные материалы (ЛКМ) входят два вида основных компонентов — жидкая фаза, представленная пленкообразующими и твердая фаза, которая представлена пигментами, наполнителями и др. Пленкообразующие вещества ЛКМ предназначены для связывания частиц пигмента и наполнителя и создания на окрашиваемой подложке материала хорошо сцепляющегося с поверхностью покрытия, которое должно быть достаточно твердым, прочным и атмосферостойчивым.

Что касается водно-дисперсионных красок, связующими в которых является полимер, в первую очередь латексных и силикатных красок, они имеют невысокую устойчивость к истиранию, их не рекомендуют применять для металлических поверхностей. Еще один существенный недостаток чисто силикатных красок — его двухупаковочность, то есть пигменты, а наполнитель необходимо смешивать с пленкообразующим связующим непосредственно перед нанесением. Краска после смешения должна быть использована в течение небольшого промежутка времени, указанного производителем. Компоненты краски смешивают в течение 30–40 мин в шаровой мельнице вместе с требуемым количеством жидкого стекла. Готовую краску процеживают через сито, разливают в металлические бидоны и доставляют на объекты, где используют в течение 12–24 ч [1].

Одной из важнейших задач в современном строительстве и отделке зданий и сооружений является разработка рецептуры для защитно-декоративных покрытий различного назначения — покрытие кровли, стен, фасадов, интерьера, выполненных из различных материалов

(асбестоцементные изделия, бетонные блоки, кирпич, керамическая неглазурованная плитка, штукатурка). Покрытия, в которых используется неорганический пленкообразователь на основе жидкого калиевого или натриевого стекла, являются экологически чистыми, обладают высокими эксплуатационными качествами, пожаро- и взрывобезопасны, имеют более низкую стоимость в сравнении с красками на основе органических пленкообразующих материалов. В коллоидно-дисперсные силикатные краски нового поколения вводят различные дисперсии полимеров, функциональных добавок, наполнителей и пигментов, однако не все краски являются морозостойкими, хотя этот показатель очень важен для климатических условиях стран центральной и северной Европы.

К эксплуатационным свойствам покрытий относятся: стойкость к мойке, истиранию, перепадам температур, наличию испарений, светостойкость, химическая и биологическая стойкость (стойкость к воздействию микроорганизмов), пожаро- и взрывобезопасность и другие.

### Методика проведения эксперимента.

Разрабатываемые композиции защитно-декоративного назначения представлены пленкообразователем состоящим из неорганической и органической части: в качестве неорганической части использовали жидкое калиевое стекло или смесь калиевого и натриевого стекол (1,2г/см<sup>3</sup>, силикатный модуль 3,48-3,5); органическая часть представлена латексом Новопол110 (ООО «Группа «ХОМА»), который является дисперсией сополимеров эфиров акриловых и метакриловых кислот и стирола, не содержащий пластификаторов, стабилизированный анионогенными и неионогенными ПАВ. Данная дисперсия рекомендована для производства

универсального связующего для ЛКМ строительного назначения, в которых требуется повышенная водостойкость и стойкость к щелочам.

Были составлены 5 рядов композиций пленкообразователя защитно-декоративного покрытия, содержащие 40 масс.% жидкого стекла, калиевого (40К) или калий-натриевого (40KNaX), 60 масс.% жидкого стекла (60К и 60KNaX), 80 масс.% жидкого стекла (80К и 80KNaX), 90 масс.% жидкого стекла (90К и 90KNaX) и 95 масс.% жидкого стекла (95К и 95KNaX). Цифра «X» отвечает массовой доле калиевого жидкого стекла замененного на натриевое жидкое стекло.

При установлении морозостойкости, влагостойкости, устойчивости к воздействию кислотных дождей и атмосферных явлений, пожаро- и взрывобезопасности в состав композиций вводили микрокальцит, оксид цинка и мел (МГД-2). Полученные композиции защитно-декоративного назначения обладают белым цветом.

При определении чувствительности бактерий *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus* использовали микробиологический метод [2]: подавление роста тест-микробов осуществлялось за счёт диффузии исследуемых компонентов или их сочетаний в мясопептонный агар (МПА) с рН 7,0-7,2. В предварительно расплавленный и охлажденный до 48-50°C МПА, вносили взвесь соответствующего тест-микроба из расчёта  $3 \cdot 10^7$  КОЕ (Колониеобразующих единиц) на 1 мл. Затем питательную среду разливали по 15 мл в стерильные чашки Петри одинакового диаметра с ровным и плоским дном, установленные на горизонтальной поверхности. Далее на поверхность застывшего агара каждой чашки расставляли по 6 стерильных цилиндров из нержавеющей стали (высота 10 мм, внутренний диаметр 6 мм). Цилиндрики устанавливали под углом 60° друг от друга. В цилиндрики каждой чашки с помощью специальной капельницы вносили по 0,2 мл используемых компонентов. Подготовленные таким образом к инкубированию чашки на 16-18 часов помещали в термостат. Исследование каждого ингредиента проводили на двух чашках. По завершении культивирования измеряли диаметры зон задержки роста тест микробов и, для каждого состава, высчитывали средний диаметр задержки роста.

Методика определения пожаро- и взрывобезопасности: образцы стали и силикатного кирпича с нанесенным и отвержденным покрытием были подвергнуты нагреванию в муфельной печи с доступом воздуха до температуры 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C. Образцы визуально осматривали в печи при нагревании через каждые 30 минут. Затем образцы охлаждали до комнатной температуры.

Методика определения морозостойкости неотвержденной композиции защитно-декоративного покрытия: пластиковую тару до половины заполняли неотвержденной композицией и помещали в морозильную камеру на 6 часов при температуре минус 18°C, после чего оставляли на 18 часов при комнатной температуре (+20°C).

Методика определения морозостойкости отвержденной композиции: окрашенные высушенные хризотил-цементные плитки помещали в водопроводную воду и подвергали нескольким циклам замораживания-оттаивания. После 5, 10 и 20 циклов визуально оценивали внешний вид покрытия: процент износа (отслоения) покрытия.

Методика определения влагостойкости: хризотил-цементные пластинки и силикатный кирпич окрашивали композицией, высушивали, а затем подвергали действию воды: опускали в водопроводную воду (минерализации до 8мг/л). Время экспозиции 24 часа.

Методика определения устойчивости композиции защитно-декоративного покрытия к воздействию агрессивных сред: для имитации кислотных осадков водопроводная вода была подкислена раствором серной кислоты до рН=3. Испытания проводили на подложке из силикатного кирпича и шифера, который окрашивали композицией, высушивали, а затем подвергали орошению, имитирующему кислотный дождь. Образцы сушили без промывки и через сутки вновь орошали водой, имитирующей кислотные осадки. Испытания проводили на открытом воздухе (в уличных условиях в период март-апрель) с дополнительным воздействием солнечной радиации и атмосферных явлений.

Термогравиметрический и дифференциальный термический анализ выполнены на дериватографе Q-1500D. Нагревание образца осуществляли на воздухе со скоростью 10 градусов в минуту.

#### Результаты эксперимента и их обсуждения.

Наличие или отсутствие зон задержки роста бактериальных тест-культур позволяло судить о микробиологической активности разрабатываемых покрытий. Бактериологическое исследование выявило, что композиция содержащая 10масс.% латекса и 90масс.% калиевого жидкого стекла оказывает на *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus* слабое бактериостатическое действие. Высокую чувствительность эшерихии и стафилококки проявляют к композициям, содержащим 1,0масс.% пиритиона цинка [3].

Исследование композиции на пожаровзрывобезопасность: в течении всего времени нагревания не было замечено визуальных признаков горения, тления, задымления или возгорания, после остывания поверхность образцов не покрывалась трещинами, кратерами, не изменяла своего цвета. После охлаждения был повышен уровень меления покрытия. Данное испытание позволяет сделать следующие выводы: согласно ФЗ-123 РФ "Технический регламент о требованиях пожарной безопасности", разработанное защитно-декоративное покрытие характеризуется минимальным классом пожарной опасности строительных материалов - КМ0 [4].

Краска признается морозостойкой, если после пяти циклов замораживания-размораживания в тонком слое краски не появились твердые комочки.

После 5 циклов замораживания-размораживания композиционный материал был тщательно перемешан и нанесен на контрастную по цвету подложку, композиционный материал, не подвергавшийся испытанию, также был нанесен на контрольную подложку. Визуально была определена устойчивость композиции к коагуляции: после 5 циклов замораживания-размораживания композиционный материал не изменил свою текстуру и укрывную способность. Неотвержденный композиционный материал защитно-декоративного назначения выдерживает 5 циклов замораживания-размораживания без потери эксплуатационных характеристик, и по этому параметру является морозостойким и удовлетворяет техническим требованиям, предъявляемым к водно-дисперсионным краскам.

Испытания морозостойкости отвержденного покрытия на хризотил-цементных подложках в толще водной среды, показало, что процент износа (отслоения)

составляет около 7% после 10 циклов замораживания-размораживания, и 15-20% после 20 циклов [5].

Покрытие является водостойким: после 24 часов выдерживания в воде визуально был оценен износ покрытия, отслоение не наблюдается на всей поверхности пластин, однако общая интенсивность цвета несколько уменьшилась.

Неотвержденная композиция хорошо реагирует с растворами кислот, так как содержит реакционно-способные соединения: карбонат кальция (в виде мела и кальцита), оксид цинка. Однако при высыхании образуется плотная пленка, которая не позволяет раствору кислоты реагировать с отдельными наполнителями. После 10 циклов орошений, имитирующих дождь с высокой кислотностью, никаких видимых изменений поверхности окрашиваемой поверхности не наблюдалось. Во время орошения также отсутствовали признаки протекания химической реакции [6].

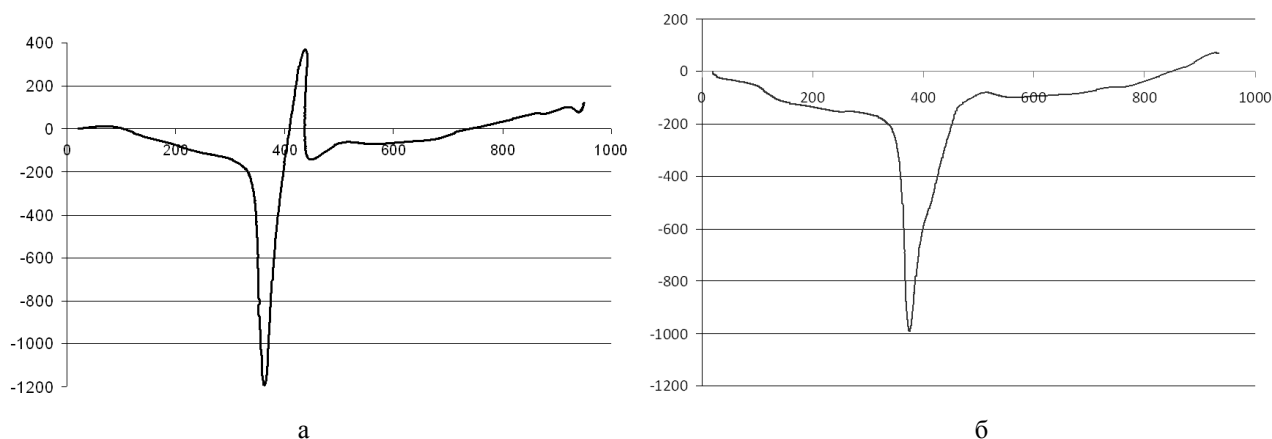


Рис. 1 – Кривые ДТА образцов пленкообразователя защитно-декоративного покрытия: а – 40KNa5, б – 60KNa20

Кривые дифференциального термического анализа имеют хорошо выраженный эндотермический минимум в температурном интервале 360-385°C. В интервале 440-525°C наблюдается экзотермический эффект, менее выраженный для образцов с большим содержанием жидкого стекла (60KNa20, 60KNa10, 60KNa5). Термический анализ позволяет определить температурный интервал устойчивости защитно-декоративного покрытия: покрытия являются устойчивыми при температуре до 300-350°C.

**Выводы.** Составы покрытия защитно-декоративного назначения на основе калий-натриевого жидкого стекла с добавлением до 20 масс.% латекса Новопол110 обладают наилучшими эксплуатационными характеристиками. Рыночная стоимость натриевого жидкого стекла в 2,5-3 раза ниже калиевого, добавка до 20 масс.% натриевого жидкого стекла к калиевому позволит снизить себестоимость готового лакокрасочного материала на 12-13%, без ухудшения эксплуатационных свойств покрытия.

#### Список литературы

1. Климанова Е. А. Силикатные краски. / Е. А. Климанова, Ю. А. Барцевский, И. Я. Жилкин. - М.: Стройиздат, 1968. - 88 с.
2. Навашин С. М., Методы определения концентрации антибиотиков в биологических жидкостях и тканях. Рациональная антибиотикотерапия (справочник) / С. М. Навашин, И. П. Фомина. - М.: Медицина, 1982. - 496 с.
3. Богданов В. Н. Бактерицидное действие экспериментального композиционного материала защитно-декоративного назначения / В. Н. Богданов, В. Д. Буханов, А. И. Везенцев, О. А. Воронцова // Бутлеровские сообщения. - 2013. - Т. 34. - № 5. С. 100-105.
4. Богданов В. Н. Разработка пожаровзрывобезопасного защитно-декоративного покрытия / В. Н. Богданов, Л. Ю. Сахнова, О. А. Воронцова // Materialy X Mezinarnodni vedecko-prakticka konference «Moderni vymozenosti vedy – 2014». Dil 31. Chemie a chemicka technologie. Zemepis a geologie.: Praha. 27.01-05.02.2014. - С. 9-12.
5. Сахнова Л. Ю. Морозостойкость неотвержденной и отвержденной композиции защитно-декоративного покрытия / Л. Ю. Сахнова, О. А. Воронцова, А. И. Везенцев // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки. - 2015. - Т. 32. - № 15 (212). - С. 141-144.
6. Сахнова Л. Ю. Влагостойкость и устойчивость отвержденной композиции защитно-декоративного назначения к воздействию агрессивных сред / Л. Ю. Сахнова, О. А. Воронцова //

Фундаментальные и прикладные исследования в современном мире. – 2015. – Т. 10-1. С. 35-38.

## References (transliterated)

1. Klimanova E. A., Barshevskiy Yu. A., Zhilkin I. Ya. *Silikatnye kraski* [Silicate paints] / E. A. Klimanova. Moscow, Stroyizdat, 1968, 88 p.
2. Navashin S. M., Fomina I. P. Metody opredeleniya koncentracii antibiotikov v biologicheskikh zhidkostyakh I tkanyah. Racionalnaya antibiotikoterapiya (spravochnik) [Methods of determination of concentration of antibiotics in biological fluids and tissues. Rational antibiotic therapy (reference)] / Moscow, Medicine, 1982, 496 p.
3. Bogdanov V. N., Buhanov V. D., Vesentsev A. I., Vorontsova O. A. The bactericidal action of experimental composite material of protective and decorative purposes // *Butlerov Communications*. 2013. V.34. № 5. P.100.
4. Bogdanov V. N., Sakhnova L. Y., Vorontsova O. A. *Razrabotka pozharovzryvobezopasnogo zaschitni-dekorativnogo pokrytiya* [Development of fire-explosion safety protective-decorative coating]. Materials X International scientific-practical conference «Modern conveniences science». Т. 31. Chemistry and Chemical Technology. Geography and Geology: Praha. 27.01-05.02.2014. – P. 9-12.
5. Sakhnova L. Y., Vorontsova O. A., Vesentsev A. I. *Morozostoykost neotverzhdennoy I otverzhdennoy kompozicii zaschitni-dekorativnogo pokrytiya* [Freezing test of uncured and cured composition of protective-decorative coating] // *Belgorod State University Scientific Bulletin. Natural sciences*. 2015. V. 32. № 15 (212). P. 141-144.
6. Sakhnova L. Y., Vorontsova O. A. *Vlagostoykost I ustoychivost otverzhdennoy kompozicii zaschitni-dekorativnogo naznacheniya k vozdeystviyu agreseivnyh sred* [Water-resistance and resistance to aggressive acidomedium of the cured composition protective-decorative coating] / *Fundamental and applied research in the modern world*. 2015. V. 10. № 1. P. 35-38.

Поступила (received) 10.07.16

## Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

**Защитно-декоративные покрытия на основе жидкого стекла / А. И. Везенцев, Л. Ю. Сахнова, О. А. Воронцова** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 34-38. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.

**Защитно-декоративные покрытия на основе жидкого стекла / А. И. Везенцев, Л. Ю. Сахнова, О. А. Воронцова** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 34-38. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.

**Protect-decorative coating base on liquid glass / A. I. Vesentsev, L. Yu. Sakhnova, O. A. Vorontsova** // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. - № 22. – P.34-38. – Bibliogr.: 9. – ISSN 2079-0821.

## Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Везенцев Александр Иванович** – доктор технічних наук, професор, Белгородський державний національний дослідний університет «НДУ БелДУ», завідувач кафедри загальної хімії; тел.: (+74722) 30-11-50; e-mail: vesentsev@bsu.edu.ru .

**Везенцев Александр Иванович** – доктор технических наук, профессор, Белгородский государственный национальный исследовательский университет «НИУ БелГУ», заведующий кафедрой общей химии; тел.: (+74722) 30-11-50; e-mail: vesentsev@bsu.edu.ru .

**Vesentsev Alexander Ivanovich** – Doctor of Technical Sciences, professor, Belgorod State National Research University «NRU BelSU», Head of General Chemistry Department; tel.: (+74722) 30-11-50; e-mail: vesentsev@bsu.edu.ru .

**Воронцова Ольга Александрівна** – кандидат хімічних наук, Белгородський державний національний дослідний університет «НДУ БелДУ», доцент кафедри загальної хімії; тел.: (+7910) 324-09-98; e-mail: vorontsova@bsu.edu.ru .

**Воронцова Ольга Александровна** – кандидат химических наук, Белгородский государственный национальный исследовательский университет «НИУ БелГУ», доцент кафедры общей химии; тел.: (+7910) 324-09-98; e-mail: vorontsova@bsu.edu.ru .

**Vorontsova Olga Alexandrovna** – Candidate of Chemical Sciences, Belgorod State National Research University «NRU BelSU»; associate professor at the Department of the General Chemistry; tel.: (+7910) 324-09-98; e-mail: vorontsova@bsu.edu.ru .

**Сахнова Любовь Юрьевна** – аспірант, Белгородський державний національний дослідний університет «НДУ БелДУ»; старший викладач, Белгородський державний аграрний університет імені В.Я. Горина; e-mail: zamelchukl@yandex.ru .

**Сахнова Любовь Юрьевна** – аспирант, Белгородский государственный национальный исследовательский университет «НИУ БелГУ»; старший преподаватель, Белгородский государственный аграрный университет имени В.Я. Горина; e-mail: zamelchukl@yandex.ru .

**Sakhnova Lubov Yurevna** – Ph.D. student, Belgorod State National Research University «NRU BelSU»; lecturer, Belgorod State Agricultural University named after V. Gorin; e-mail: zamelchukl@yandex.ru .

**Буханов Владимир Дмитриевич** – кандидат ветеринарных наук доцент, Белгородский державний національний дослідний університет «НДУ БелДУ», доцент кафедры медико-биологических основ физической культуры; тел.: (+74722) 30-18-35; e-mail: buhanov@bsu.edu.ru.

**Буханов Владимир Дмитриевич** – кандидат ветеринарных наук, доцент, Белгородский государственный национальный исследовательский университет «НИУ БелГУ», доцент кафедры медико-биологических основ физической культуры; тел.: (+74722) 30-18-35; e-mail: buhanov@bsu.edu.ru.

**Buhanov Vladimir Dmitrievich** – Candidate of Vet Sciences, Associate professor, Belgorod State National Research University «NRU BelSU», Associate professor at the Department of Medical and Biological bases of physical training; tel.: (+74722) 30-18-35; e-mail: buhanov@bsu.edu.ru