Строкова В.В., д-р техн. наук, проф.,
Баскаков П.С., аспирант,
Мальцева К.П., студент
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА ДЛЯ УСЛОВИЙ РАБОТЫ В СОСТАВЕ ВОДНО-ДИСПЕРСИОННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ*

edge1199@gmail.com

В работе исследованы физико-химические характеристики растворов наночастиц серебра (НЧС), используемых в качестве биоцидных наполнителей в водно-дисперсионных лакокрасочных материалов (ВД-ЛКМ); предложена структурная схема мицеллы и влияния на нее модификации НЧС с целью повышения ее стабильности в составе ВД-ЛКМ, предотвращения агломерации и сохранения химической активности, как следствие, биоцидных свойств.

Ключевые слова: *наночастицы серебра, коллоидная устойчивость, ζ-потенциал, строение мицелл.*

В настоящее время весьма актуальным является вопрос защиты строительных конструкций от агрессивного воздействия окружающей среды [1–3] и, в частности, от биологического заражения и повреждения [4–6]. Одним из вариантов решения данных проблем может быть введение в наносимые на них лакокрасочные покрытия на основе ВД-ЛКМ наноразмерных частиц серебра с повышенной биоцидной активностью [7].

Наночастицы серебра (НЧС) представляют собой коллоидный раствор наноразмерного металлического нульвалентного серебра, способного принимать активную катионную форму [8]. В работе используются НЧС, производимые промышленным способом с помощью биохимического синтеза стабилизированных анионогенным ПАВ АОТ (диоктилсульфосукцината натрия) в водном растворе [9], а также стабилизированных поли–N–винилпирролидоном в растворе пропиленгликоля [10]. Для наночастиц, полученных данным способом, характерна высокая стабильность на воздухе (до нескольких лет), низкая остаточная концентрация ионов серебра, не превращенных в наночастицы, узкое распределение по размеру, экологическая безопасность компонентов для макроорганизмов [11]. Среди недостатков данных растворов НЧС можно выделить низкую коллоидную устойчивость наночастиц к агломерации в присутствии солей электролитов [12].

Для дальнейшего изучения структуры мицеллы и подбора оптимальных условий ее стабилизации следует изучить ее электрокинетический потенциал, количественно определяемый напряженностью двойного электрического слоя адсорбированных ионов на поверхности взвешенных НЧС в растворе (ζ-потенциал) с помощью метода статического светорассеивания на приборе Zetatrac Nanotrac (ЦВТ БГТУ им. В.Г. Шухова). Данный показатель может использоваться для совместимости дисперсий в различных условиях сред, в сравнении по водородному показателю pH.

Согласно методике синтеза [11] процесс восстановление НЧС происходил из водного раствора нитрата серебра под действием различных восстановителей. Также структура ядра НЧС представлена атомами серебра и ассоциированными с нею ионами серебра (рис. 1).

Ввиду вышесказанного, строение мицеллы также можно описать следующей структурной формулой:

$$\{m[Ag_k^0]\ nAg^+\ (n\text{-}x)\ NO_3^-\}\ xNO_3^-.$$

Из этого следует, что при данном составе мицеллы и низкой концентрации $AgNO_3$ (при пересчете по иону водорода pH=4) в растворе золь НЧС будет принимать положительный заряд, что подтверждается результатами испытания при доведении раствора AgBion-2 до указанного состояния азотной кислотой (HNO_3 марки Х.Ч.).

При введении в систему электролитов, способных достраивать на поверхности НЧС кристаллическую решетку, происходит обмен противоионов. Так, в случае введения в водный или пропиленгликолевый растворы НЧС водного аммиака (NH_4OH) происходит замена потенциалопределяющего $AgNO_3$ к золю AgOH, стабилизированному ионами NH_3^+:

$$\{m[Ag_k^0]\ nOH^-\ (n\text{-}x)\ NH_4^+\}\ xNH_4^+.$$

Для повышения уровня pH и предполагаемого увеличения гидрофильности раствора НЧС в дисперсионную среду был добавлен более концентрированный 25 %-ый водный раствор аммиака (Ч.Д.А.), что должно способствовать

образованию гидроксида серебра на поверхности НЧС:

$$\mathbf{Ag^+ + 2NH_4OH_{(разбавл.)} \rightarrow AgOH + 2NH_4^+}.$$

Для подробного изучения влияния NH_4OH на устойчивость НЧС был изучен ζ-потенциал при повышении pH среды аммиаком от уровня, полученного производителем (рис. 1).

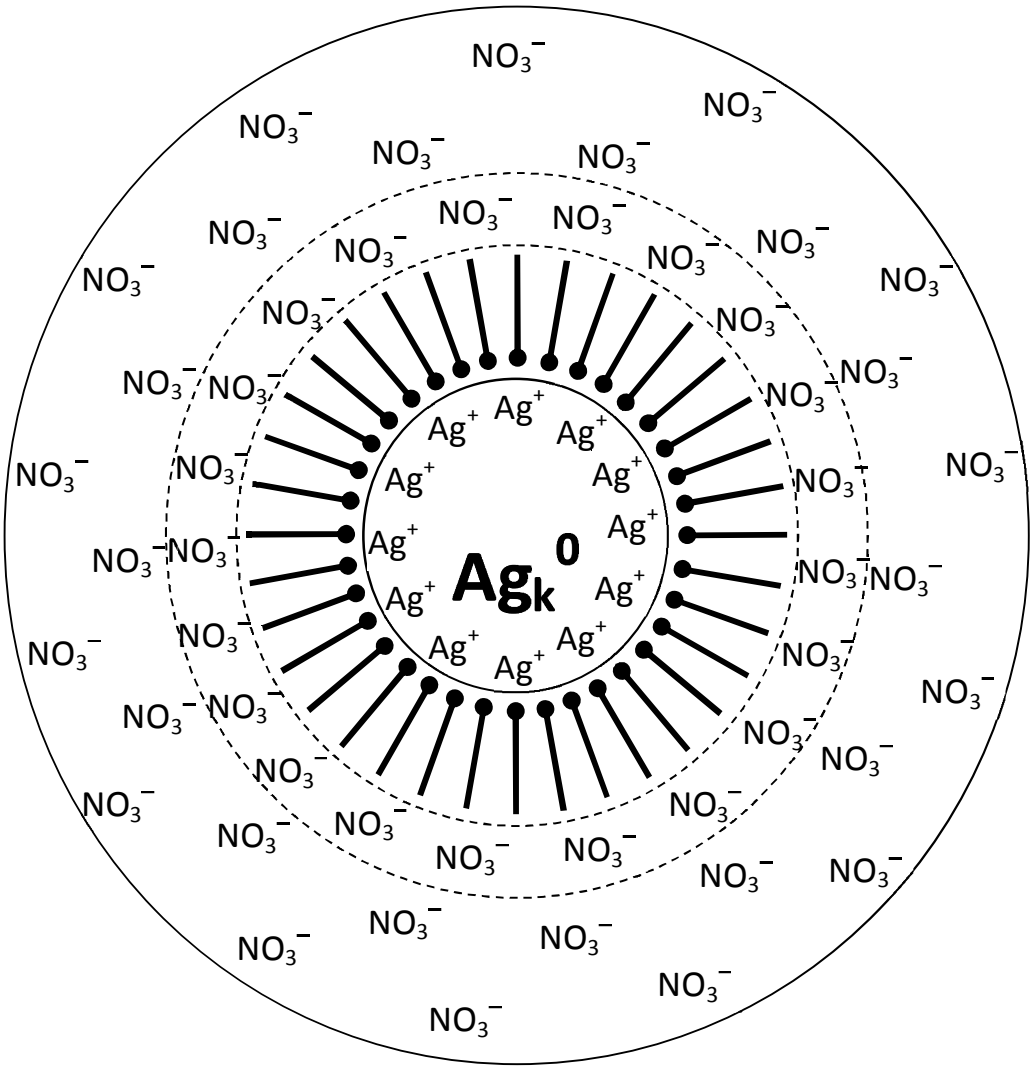

Рис. 1. Строение мицеллы НЧС

Производителем AgBion-2 подтверждается наличие аммиака в составе, что согласуется с представлением о составе мицеллы, чем и вызван отрицательный заряд поверхности НЧС в нейтральной среде. При дальнейшем разбавлении водного раствора НЧС NH_4OH наблюдается снижение уровня ζ-потенциала до критического уровня (менее 20 мВ по модулю), что приводит к потере устойчивости к агрегации и последующего укрупнения частиц (рис. 3). Это показывает скачкообразное увеличение электрокинетической активности в районе pH=10.

Раствор Argitos проявляет электроотрицательные свойства при нейтральной и слабощелочной среде, что аналогичным образом доказывает содержание окисленных ионов на поверхности НЧС.

При повышении концентрации аммиака в среде, серебро переходит в более водорастворимую форму – аммиакат серебра. Данное соединение в воде представляет собой слабодиссоциирующий комплексный ион $Ag(NH_3)_2^+$ и гидроксидную группу OH^-:

$$\mathbf{AgOH + 2NH_4OH_{(конц.)} \rightarrow [Ag(NH_3)_2]OH + 2H_2O}.$$

Этим объясняется повышение водорастворимости НЧС и последующее снижение заряда поверхности. Основываясь на том, что стандартный редокс-потенциал пары Ag^+/Ag более положительный, чем пары $Ag(NH_3)^{2+}/Ag$ (+ 0,799 V и + 0,373 V, соответственно [13]), можно сказать, что этому процессу сопутствует еще и снижение химической активности ионов наночастицы.

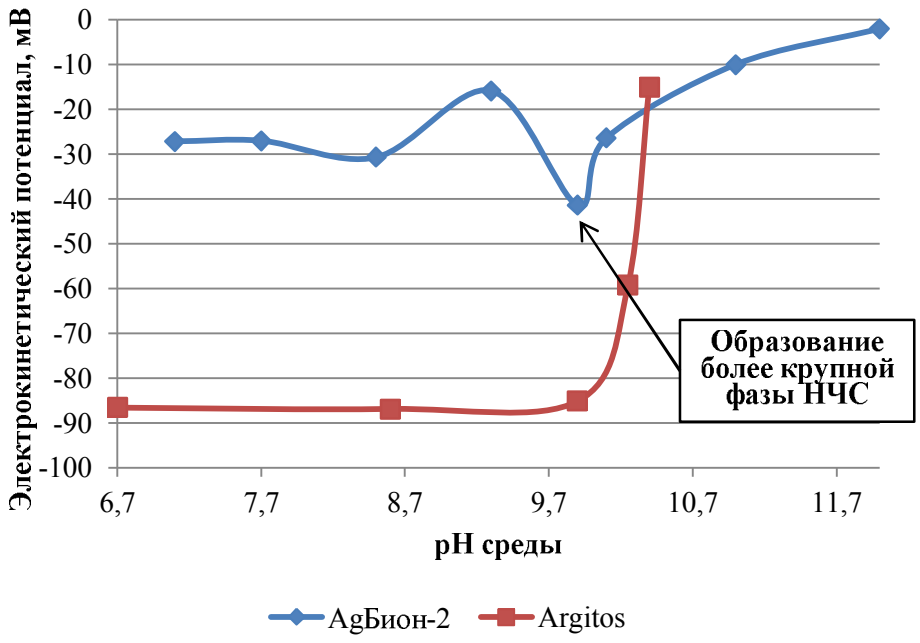

Рис. 2. Исследование электрокинетической активности растворов НЧС различных производителей

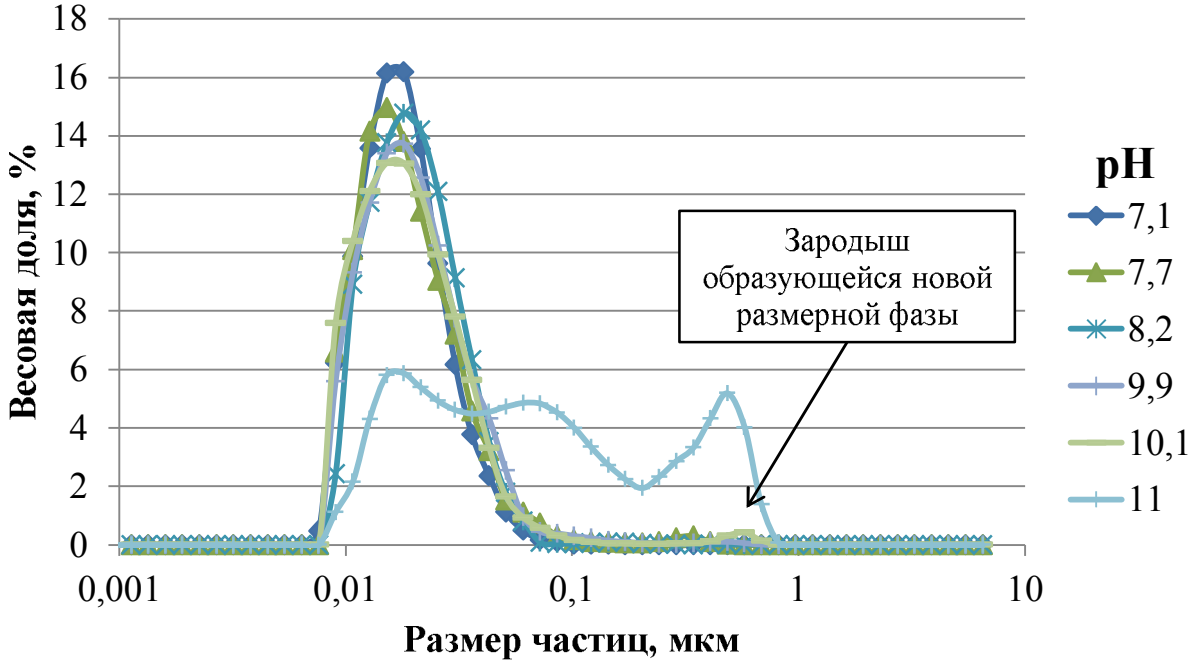

Рис. 3.График распределение размеров НЧС раствора AgBion-2 в зависимости от pH среды

Исходя из этого, можно определить оптимальный диапазон pH, при котором обеспечивается наилучшая биохимическая активность и стабильность наноразмерного серебра: для AgBion-2 pH=7–9, для Argitos pH=7–10. Этим обуславливается их стабильность в составе ЛКМ промышленного назначения, дисперсии сополимеров которых, благодаря наличию поликарбоновых кислот, показывают высокую стабильность в этом диапазоне. К тому же, допускается применение диспергирующих агентов, которые или повышают pH в результате гидролиза (триполифосфат натрия [14]), или требуют слабощелочной реакции среды (карбоксилатные [15]).

Выводы.

В целом данный эксперимент по взаимодействию аммиака и растворов НЧС косвенным образом моделирует процесс нахождения НЧС совместно с акриловыми и стирол-акриловыми дисперсиями полимеров в составе ВД-ЛКМ, в которых аммониевые соединения также используется для регулировки pH.

Также можно сделать вывод, что при использовании большинства отечественных акриловых латексов, ζ-потенциал которых обычно находится в интервале от – 37 мВ до – 43 мВ, допустимо использование НЧС (биохимического синтеза) с уровнем pH акриловых дисперсий без введения дополнительных модификаторов устойчивости.

** Работа выполнена в рамках реализации Программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова; с использованием оборудования Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бабкин О.Э., Бабкина Л.А., Айкашева О.С., Силкина А.Ю. Защитные покрытия двойного УФ-отверждения // Лакокрасочные материалы и их применение. 2014. №3. С. 47–50.

2. Аниканова Т.В., Рахимбаев Ш.М., Кафтаева М.В. К вопросу о механизме углекислотной коррозии строительных материалов // Фундаментальные исследования. 2015. №5-1. С. 19-26.

3. Кожухова Н.И., Жерновский И.В., Строкова В.В. Оценка биопозитивности геополимерных вяжущих на основе низкокальциевой золы-уноса // Строительные материалы. 2012. №9. С. 84-85.

4. Нелюбова В.В., Тумашова М.Ю. К вопросу о модифицировании строительных композитов биоцидными компонентами / Наукоемкие технологии и инновации: сб. трудов Юбилейной Междунар. науч.-практ. конф., посвященной 60-летию БГТУ им. В.Г. Шухова (XXI научные чтения) (Белгород, 09–10 окт. 2014 г.), Белгород: Изд-во БГТУ. 2014. С. 267–269.

5. Соловьев А.В., Голиков И.В., Индейкин Е.А. Синтез золя наночастиц меди для бактерицидных лакокрасочных материалов // Лакокрасочные материалы и их применение. 2012. №7. С. 37–39

6. Tokachi Y.E., Rubanov J.K., Vasilenko M.I., Goncharov E.N., Evtushenko E.I., Kazaryan S.A. Design of new approaches and technological solutions of obtaining biocidal compositions to protect industrial and civil buildings and constructions against biodeterioration // Research journal of applied sciences. 2014. T.9. №11. C 774–778.

7. Лопанов А.Н. Серебро. Физико-химические свойства. Биологическая активность. СПб.: Изд, Агат, 2005. 400 с.

8. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах М.: Изд. Химия, 2000. 672 с.

9. ТУ 9392-003-44471019-2006. Концентрат коллоидного раствора наноразмерных частиц серебра «AgБион – 2».

10. ТУ 2499-002-17826000-2013. Раствор коллоидного наносеребра «Аргитос».

11. Егорова Е.М. Наночастицы металлов в растворах: биохимический синтез, свойства и применение: автореферат дис. ... д-ра хим. наук. М.. 2011. С. 142–149.

12. Пат. 2445951 Российская Федерация, МПК7 A 61 K 9/10. Способ получения концентратов нанодисперсий нульвалентных металлов с антисептическими свойствами / К.К. Кошелев, О.К. Кошелева, М.Г. Свистунов, В.П. Паутов; заявитель и патентообладатель К.К. Кошелев, О.К. Кошелева, М.Г. Свистунов. – № 2010135043/15, заявл. 24.08.2010; опубл. 27.03.2012, Бюл. № 9. – 38 с.

13. Гороновский И.Т. Назаренко Ю.П., Некрич Е.Ф. Краткий справочник химика. Киев: Изд. Наукова Думка. 1987. 833 с.

14. Жерновский И.В., Осадчая М.С., Череватова А.В., Строкова В.В. Алюмосиликатное наноструктурированное вяжущее на основе гранитного сырья // Строительные материалы. 2014. №1–2. С. 38–41.

15. Строкова В.В., Нелюбова В.В., Бондаренко А.И., Кобзев Е.С. Реотехнологические свойства суспензий механоактивированных кварцевых компонентов и композиционных вяжущих на их основе // Вестник ВолгГАСУ. Сер.: Строительство и архитектура. Вып. 31(50). Ч.2. С. 179–185.

Strokova V.V., Baskakov P. S., Maltsev K.P.

STABILIZATION OF NANOSIZED SILVER PARTICLES FOR WORKING CONDITIONS IN THE COMPOSITION OF WATER-DISPERSIVE PAINT MATERIALS

Presented research studied the physicochemical characteristics of solutions of silver nanoparticles (SNP), that are used as biocidal fillers for water-dispersive paint materials (WD–PM); schematic structure of the micelle and the influence of SPN modification on it in order to increase its stability in the composition of WD–PM, prevent agglomeration and save the chemical activity and, as a consequence, biocidal properties was proposed.

Key words: *silver nanoparticles, colloidal stability, ζ–potential, structure of the micelles*

Строкова Валерия Валерьевна, доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой материаловедения и технологии материалов.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.
E-mail: vvstrokova@gmail.com.

Баскаков Павел Сергеевич, аспирант кафедры материаловедения и технологии материалов.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.
E-mail: edge1199@gmail.com

Мальцева Ксения Павловна, студент кафедры материаловедения и технологии материалов.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.