

*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].

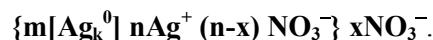
Наночастицы серебра (НЧС) представляют собой коллоидный раствор наноразмерного металлического нульвалентного серебра, способного принимать активную катионную форму [8]. В работе используются НЧС, производимые промышленным способом с помощью биохимического синтеза стабилизированных анионогенным ПАВ АОТ (диоктилсульфосукцинатом 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 электрохимический 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.

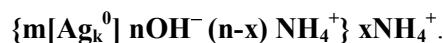
Согласно методике синтеза [11] процесс восстановление НЧС происходит из водного раствора нитрата серебра под действием различных восстановителей. Также структура ядра НЧС представлена атомами серебра и ассоциированными с ней ионами серебра (рис. 1).

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



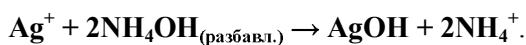
Из этого следует, что при данном составе мицеллы и низкой концентрации $AgNO_3$ (при пересчете по иону водорода $pH=4$) в растворе золь НЧС будет принимать положительный заряд, что подтверждается результатами испытания при доведении раствора AgBion-2 до указанного состояния азотной кислотой (HNO_3 марки 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 золью $AgOH$, стабилизированному ионами NH_3^+ :



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:



Для подробного изучения влияния NH_4OH

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

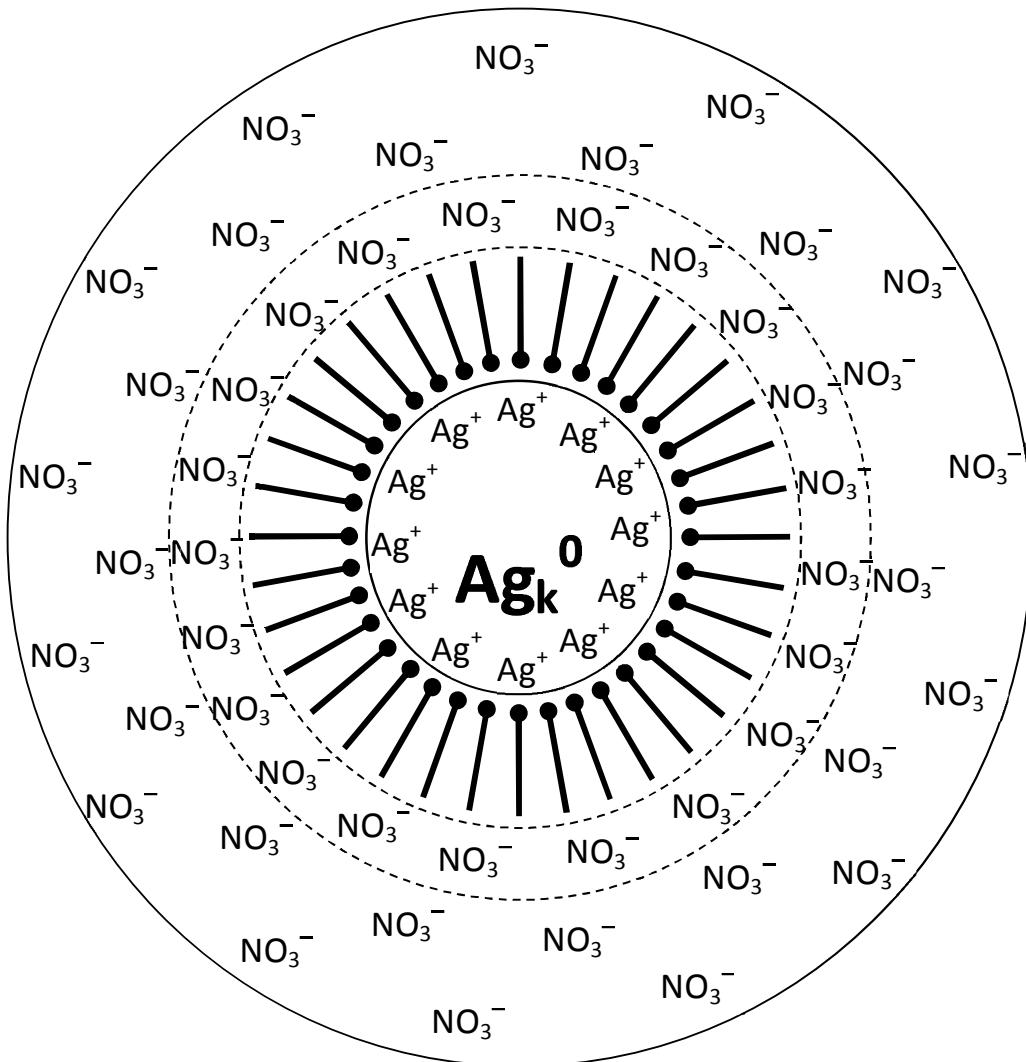
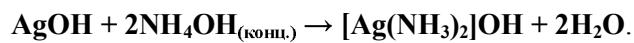


Рис. 1. Строение мицеллы НЧС

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 электрохимической активности в районе $\text{pH}=10$.



Этим объясняется повышение водорасстворимости НЧС и последующее снижение заряда поверхности. Основываясь на том, что стандартный редокс-потенциал пары Ag^+/Ag более положительный, чем пары $\text{Ag}(\text{NH}_3)^{2+}/\text{Ag}$

Раствор Argitos проявляет электроотрицательные свойства при нейтральной и слабошелочной 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 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и гидроксидную группу OH^- :

(+ 0,799 V и + 0,373 V, соответственно [13]), можно сказать, что этому процессу сопутствует еще и снижение химической активности ионов наночастицы.

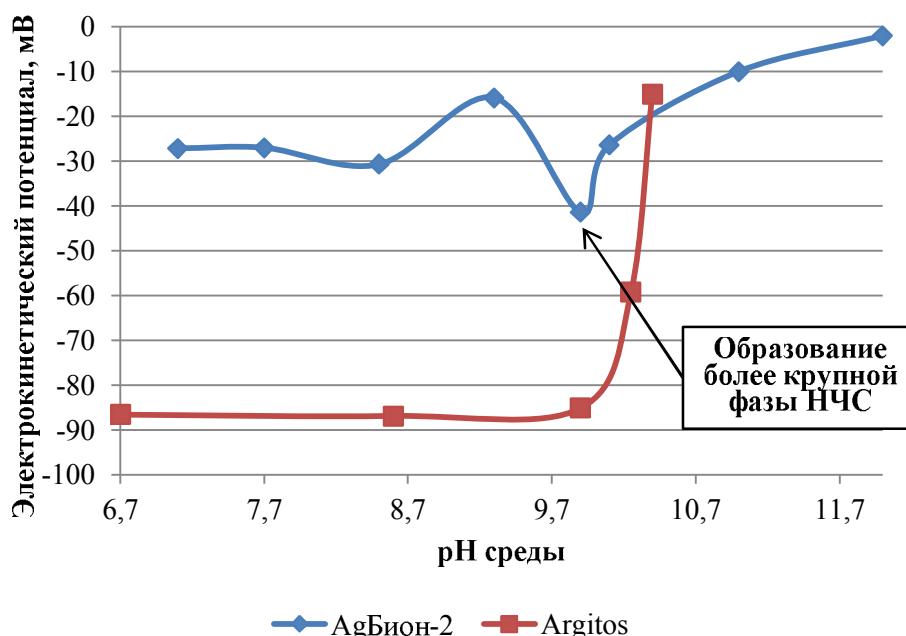


Рис. 2. Исследование электрохимической активности растворов НЧС различных производителей

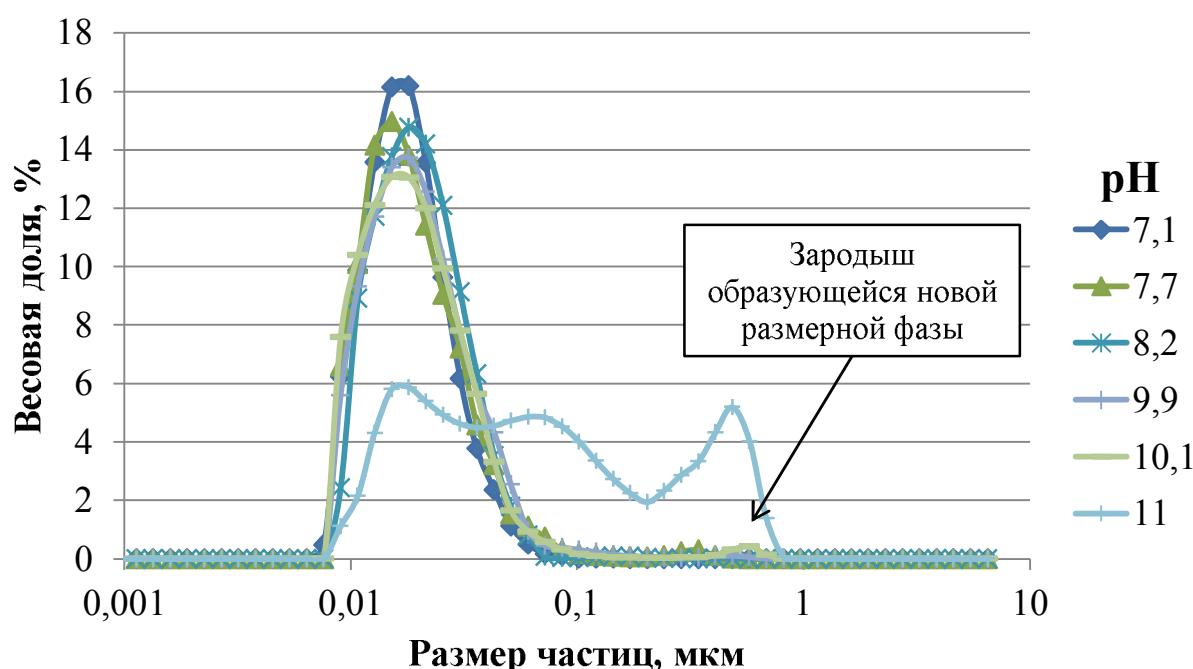


Рис. 3. График распределение размеров НЧС раствора AgBion-2 в зависимости от pH среды

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 слабошелочной реакции среды (карбоксилатные [15]).

Выходы.

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. Аниanova 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., Kazarany S.A. Design of new approaches and technolog-
- logical solutions of obtaining biocidal compositions to protect industrial and civil buildings and constructions against biodeterioration // Research journal of applied sciences. 2014. Т.9. №11. С 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 А 61 К 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. Алюмосиликатноеnanoструктурированное 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.