

УДК 69

DOI 10.21661/r-473688

М.А. Чижова

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРАСЯЩИХ СИСТЕМ ДЛЯ ПРОЗРАЧНОЙ ОТДЕЛКИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ХВОЙНЫХ ПОРОД

Аннотация: в статье представлены основные положения получения стабильных воднодисперсионных красящих систем для хвойной древесины. В лакокрасочной технологии используются полимерные дисперсии, различающиеся не только природой пленкообразователя, но также системами стабилизации, лиофильностью, пленкообразующей способностью. Для выбора пленкообразующего вещества, для окраски хвойной древесины, необходимо учитывать основные технические характеристики полимерных дисперсий и их свойства. Основными направлениями развития технологии ЛКП являются улучшение декоративных и эксплуатационных свойств покрытий за счет разработки новых материалов и методов их нанесения, снижения использования вредных веществ.

Ключевые слова: хвойная древесина, полимерные системы, устойчивые дисперсии.

М.А. Chizhova

THE MAIN PROVISIONS OF OBTAINING COLORING SYSTEMS FOR TRANSPARENT FINISHING OF PRODUCTS MADE OF SOFTWOOD

Abstract: the article presents the main provisions of obtaining stable water-dispersion coloring systems for coniferous wood. The paint technology uses polymer dispersions, which differ not only in the nature of the film-forming agent, but also in stabilization systems, lyophilicity, film-forming ability. For the choice of film-forming substance, for the painting of coniferous wood, it is necessary to take into account the main technical characteristics of polymer dispersions and their properties. The main directions of development of the LCP technology are the improvement of decorative

and operational properties of coatings through the development of new materials and methods of their application, reducing the use of harmful substances.

Keywords: *coniferous wood, polymeric systems, stable dispersion.*

Создание устойчивого красящего состава для древесины хвойных пород может быть осуществлено на основе создания водных дисперсий. В области создания и применения воднодисперсионных отделочных материалов красителей произошли существенные изменения. Новые достижения в технологии воднодисперсионных красителей основываются на успехах в области эмульсионной полимеризации, а также на исследованиях коллоидно-химических свойств полимерных дисперсий и механизма пленкообразования. Рассмотрим некоторые основные положения получения стабильных воднодисперсионных красящих систем для хвойной древесины.

Использование водных полимерных дисперсий в качестве пленкообразующих систем позволяет существенно снизить стоимость лакокрасочных материалов и в значительной мере решить проблемы защиты окружающей среды. В то же время ассортимент пленкообразующих, которые могут быть использованы в виде водных дисперсий, значительно шире, чем для водных растворов.

В лакокрасочной технологии используются полимерные дисперсии, различающиеся не только природой пленкообразователя, но также системами стабилизации, лиофильностью, пленкообразующей способностью.

Для выбора пленкообразующего вещества необходимо учитывать основные технические характеристики полимерных дисперсий и их свойства.

Термодинамически устойчивыми мицеллярными растворами полимеров являются лиофильные дисперсии пленкообразователей, в свою очередь лиофобные дисперсии являются системами неустойчивыми и неравновесными. Для их стабилизации используют поверхностно – активные вещества (ПАВ), обеспечивающие поверхностную лиофилизацию или придающие гидрофильность пленкообразователю, обеспечивающие как поверхностную, так и объемную лиофилизацию [3; 4]. Полимерные дисперсии лиофобного типа объединяют системы, в

которых дисперсная фаза (полимер) практически не имеет сродства к воде, не растворяется и не набухает.

В первую очередь при создании воднодисперсионного красителя нужно обеспечить агрегативную устойчивость низковязкой системы, т.е. способность сохранять во времени первоначальный размер частиц. Агрегативная устойчивость является основным показателем качества при практическом использовании. Она является одним из условий образования равномерного покрытия на древесной подложке. Агрегаты могут представлять собой флокулированные частицы, способные при встряхивании редиспергироваться, а также коагуломы не редиспергирующиеся при встряхивании. В соответствии с этим необходимо подобрать такой полимер, который бы не набухал и не растворялся, т.е. не коагулировал, но в то же время обладал лиофильными свойствами.

Одной из характеристик воднополимерных дисперсий является устойчивость. Различают устойчивость кинетическую и агрегативную. Если расслоение дисперсии не сопровождается потерей агрегативной устойчивости, то она обратима и не является препятствием для ее технического использования. Типичным примером кинетически неустойчивой, но устойчивой агрегативно является дисперсия поливинилацетата. Для обеспечения агрегативной устойчивости такие дисперсии должны быть поверхностно лиофилизированы. Но есть случай, когда водные дисперсии полимеров состоят из частиц, поверхность которых гидрофильна. Пример тому – водные дисперсии поливинилацетата (ПВА), в частицах которых макромолекулы ПВА, находящиеся на границе с водной фазой, быстро омыляются, образуя фрагменты поливинилового спирта (ПВС). Тем самым поверхность обогащается гидроксильными группами и становится гидрофильной. Данная дисперсия является неионно-стабилизированной, т.к. стабилизация осуществляется в результате локализации на межфазной границе неионогенных полярных групп или молекул. Неионно-стабилизированные дисперсии устойчивы к электролитам, но склонны к коагуляции при нагревании.

Такая характеристика, как поверхностное натяжение, важна потому, что определяет смачивание дисперсией твердых поверхностей. Поверхностное

натяжение σ зависит от природы и содержания ПАВ в дисперсии. Неионно-стабилизированные дисперсии характеризуются обычно большим значением σ (около $50 \text{ мДж/м}^2 = 50 \text{ мН/м}$), поэтому дополнительно необходимо добавлять ПАВ, выполняющие функции смачивающих агентов.

Реологические свойства дисперсий важны потому, что они определяют некоторые технические свойства материалов (способность распыляться, растекаемость по подложке). Дисперсии полимеров с сухим остатком выше 30% обычно характеризуются структурной вязкостью, а лиофилизированные дисперсии, как правило, тиксотропны. Условием создания воднодисперсионного красителя является минимальное наличие в нем пленкообразователя. При нанесении красителя тонким слоем, с учетом адсорбционной способности древесины, реологические показатели могут учитываться в меньшей степени.

Дисперсные системы обладают «избытком» энергии, обусловленной наличием развитой межфазной границы. Если этот избыток не компенсируется лиофильностью, то устойчивость коллоидного раствора носит кинетический характер, т.е. связана с существованием потенциального барьера, препятствующего необратимому слипанию дисперсных частиц при столкновениях в процессе броуновского движения. В случае коллоидных растворов потенциальный барьер выражает особое энергетическое состояние «пристенной», т.е. примыкающей к коллоидной частице, части дисперсионной среды. Толщина пристенного слоя, находящегося в измененном энергетическом состоянии по сравнению с объемной частью среды, составляет 30...50 нм.

Качественные оценки причин возникновения потенциального барьера и природы устойчивости лиофобных коллоидов разнообразны [5]. Для количественной оценки агрегативной устойчивости применяют физическую теорию Дерягина-Ландау-Фервея-Овербаха (ДЛФО) [2] и термодинамическую теорию устойчивости. К неионно-стабилизированным применима термодинамическая теория [6,7]. Кроме того, устойчивость большинства водных дисперсий достигается за счет присутствия в них эмульгаторов – дифильных ПАВ. Предельная адсорбция ПАВ на межфазной границе полимер-вода отвечает критической

концентрации мицеллообразования данного ПАВ в водной фазе. Для большинства ПАВ и синтетических латексов предельная адсорбция отвечает содержанию 3...5% эмульгатора. При этом поверхностное натяжение находится в пределах 32...45 мДж/м² (мН/м). Защитное действие ПАВ обычно представляют следующим образом. При сближении частиц в процессе броуновского движения возникает расклинивающее давление за счет электростатического отталкивания одноименно заряженных поверхностей (по физической теории) или гидротационных эффектов (по термодинамической теории). Если частицы преодолевают расклинивающее давление и продолжают сближаться, то ПАВ десорбируются, мигрируют из жидкой прослойки и происходит образование межчастичного контакта – элементарный акт коагуляции.

Сближение частиц в дисперсии происходит достаточно быстро, возрастание адсорбции «отстает» от равновесного, и частицы могут «продавить» адсорбционный слой ПАВ. Устойчивость дисперсии, таким образом, зависит от «статической» прочности адсорбционного слоя, но и от кинетических факторов: скорости перемешивания, вязкости дисперсионной среды, температуры (определяющей интенсивность броуновского движения).

Одним из способов, понижающих устойчивость пленкообразующих дисперсий или приводящих к коагуляции, является добавление электролитов. Но использование неионно-стабилизированных дисперсий, в частности, дисперсий поливинилацетата не требует жесткого контроля отсутствия водорастворимых солей, так и на устойчивость таких дисперсий присутствие солей даже в заметных количествах практически не влияет, но влияет на водостойкость покрытий.

Еще одним фактором является наличие других дисперсных фаз (порошков, эмульсий). В этом случае на «новых» поверхностях раздела фаз происходит адсорбция ПАВ, покидающих адсорбционные слои исходной дисперсии. Адсорбционное равновесие смещается в сторону уменьшения адсорбционной насыщенности полимерных глобул и система становится менее устойчивой.

Межфазное натяжение на границах полимер – вода составляет 10...40 мДж/м², (мН/м), а на границах пигмент – вода – до 100 мДж/м² и более.

Эмульгаторы обладают обычно меньшей поверхностной активностью к полимерным частицам. В связи с этим практически невозможно провести непосредственное совмещение водной дисперсии полимера с сухим пигментом, а пасты диспергированных в воде пигментов обязательно содержат ПАВ, адсорбирующиеся на частицах минеральной фазы. Такие пасты лучше совмещаются с пленкообразующими дисперсиями.

При разведении водой дисперсий полимеров адсорбционное равновесие смещается в результате увеличения содержания ПАВ в водной фазе и десорбции ПАВ с границы полимер – вода, при этом устойчивость понижается.

Все виды интенсивных механических (точнее гидродинамических) воздействий (перемешивание, распыление через сопло) на дисперсии являются факторами, ускоряющими коагуляционные процессы, поскольку при этом увеличивается частота и интенсивность соударения частиц и повышается вероятность преодоления потенциального барьера. При механических воздействиях коагуляционные процессы протекают локально и сопровождаются накоплением полимерного геля, а не коагуляцией всей дисперсии. Однако появление даже небольших количеств коагулюма является недопустимым, поскольку приводит к затруднениям при нанесении (в частности методом распыления). Поэтому пленкообразующие дисперсии стараются не подвергать интенсивному перемешиванию [8].

Наличие в водной дисперсии ПВА и в водной пигментной пасте ПАВ недостаточно для получения устойчивой системы. При создании комплекса вода – полимер – пигмент – краситель необходимо дополнительное добавление ПАВ.

В воднодисперсионных красителях водные дисперсии полимерных материалов выполняют функции пленкообразующей системы. Кроме того, в лакокрасочные материалы входят пигменты, а также целевые добавки [4,11]. Пигменты в лакокрасочных материалах выполняют разные функции. В основном их используют для придания цвета, повышения защитных свойств. При выборе пигментов для воднодисперсионных красителей возникает ряд задач, связанных с обеспечением химической и коллоидно-химической устойчивости в водной

среде, необходимой дисперсности. Для пигментирования воднодисперсионных красителей подходит ограниченный набор пигментов. Они должны характеризоваться повышенной нерастворимостью и инертностью в водной среде [9].

В технологическом процессе получения воднодисперсионных красителей пигменты используются в виде водных паст. Это облегчает их диспергирование. Далее, в состоянии водной пасты пигменты подвергают дополнительной стабилизации поверхностно-активными веществами (ПАВ), что обеспечивает легкость не только диспергирования, но и последующей стабилизации красителя.

При совмещении пигментной пасты с водной дисперсией необходимо сохранить дисперсность как пигментной, так и полимерной фазы, то есть обеспечить устойчивость смешанной суспензии. Смешанные дисперсные системы менее устойчивы в связи с разной адсорбцией ПАВ-стабилизаторов на разнородных межфазных границах. Межфазное натяжение на границе пигмент – вода выше, чем на границе полимер – вода, поэтому любое адсорбирующееся ПАВ обладает большей поверхностной активностью по отношению к первой границе. Это также значит, что в водной дисперсии адсорбционное равновесие всегда смещено в сторону большей адсорбционной насыщенности границы пигмент – вода по сравнению с границей полимер – вода. Эмульгаторы (ПАВ), адсорбирующиеся преимущественно на границе полимер – вода, обеспечивают кинетическую и агрегативную устойчивость водной дисперсии пленкообразователя. Для понижения поверхностного натяжения на границе вода – воздух, облегчения и ускорения смачивания пигментов используют ПАВ – смачиватели. В отличие ПАВ, обеспечивающих агрегативную устойчивость, от смачивателя не требуется высокая поверхностная активность и прочность адсорбционной связи. В качестве смачивателей в водных дисперсиях применяют низкомолекулярные ПАВ (полиоксиэтиленовые эфиры алкилфенола) наиболее распространены ОП-7 и ОП-10. Эти НПВ в настоящее время нашли широкое применение для получения дисперсий ПВА.

Общее количество ПАВ в системе G , (г/г) с i компонентами дисперсной фазы можно вычислить по формуле

$$\sum \Gamma_i (S_{уд})_i \varphi_i + c (1 - \sum \varphi_i) = G, \quad (1)$$

где Γ – удельная адсорбция ПАВ на соответствующем компоненте дисперсионной фазы, г/м²;

$S_{уд}$ – удельная поверхность компонентов, м²/г;

φ – массовое содержание компонентов, отн.ед.;

c – концентрация ПАВ в дисперсионной среде, г/г.

В соответствии с формулой (1) и используя материалы [1], необходимое количество ПАВ на 100 г красителя будет равно 5...10 г, в зависимости от выбранного пигмента.

Таким образом, важной задачей при использовании ПАВ в качестве модифицирующей добавки, улучшающей смачивание ЛКМ, является количественная оценка смачивающей способности ПАВ. Минимальная концентрация ПАВ, при которой достигается полное смачивание подложки, представляет количественную характеристику смачивающей способности ПАВ: чем ниже эта концентрация, тем эффективнее данное вещество влияет на смачивание [10]. ПАВ оказывают сильное влияние не только на конечные краевые углы, но и на скорость растекания жидкости по поверхности твердого тела. Влияние ПАВ на скорость смачивания можно объяснить снижением поверхностного натяжения жидкости на границе с воздухом. Однако во многих случаях большую роль играют и другие физико-химические процессы (испарение ПАВ вблизи периметра смачивания, диффузия ПАВ из объема раствора к его поверхности), которые могут оказывать значительное влияние на скорость смачивания.

Компоненты, входящие в состав воднодисперсионных красителей, достаточно специфичны. Композиционные принципы получения таких красителей отличаются от традиционных ЛКМ, пленкообразующие системы которых составляют растворы пленкообразователей в органических растворителях. При выборе составных компонентов воднодисперсионных красителей необходимо учитывать основные принципы их подбора и применения.

Формирование покрытий из воднополимерных композиций происходит в результате коагуляции ее на подложке. Наиболее часто, среди коагуляционных воздействий, используется концентрирование воднополимерной системы на подложке в тонком слое за счет испарения воды (рисунки 1–3), независимо от подложки. Вне зависимости от метода коагуляционного воздействия, характер дальнейших процессов в покрытии зависит от типа пленкообразующей системы.

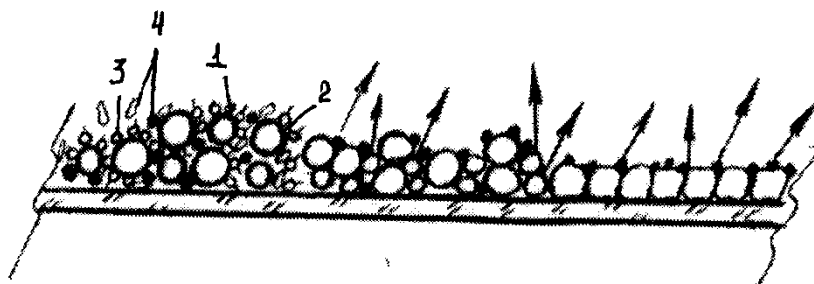


Рис. 1. Схема образования покрытия на стекле
(1 – полимер; 2 – пигмент; 3 – ПАВ; 4 – вода и краситель)

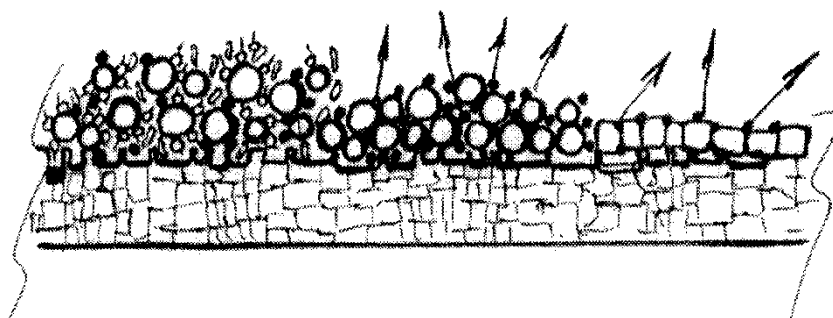


Рис. 2. Схема образования покрытия на хвойной древесине

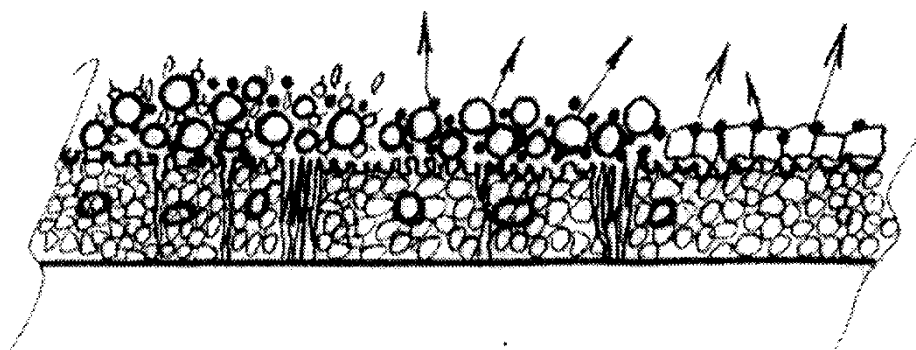


Рис. 3. Схема образования покрытия на лиственной древесине

Пленкообразование из лиофобных дисперсий можно условно разделить на несколько этапов. Первый связан с удалением основной части воды, заканчивается образованием промежуточного геля. Оводненность в момент образования промежуточного геля зависит от устойчивости латекса и уменьшается по мере роста устойчивости рисунок 4.

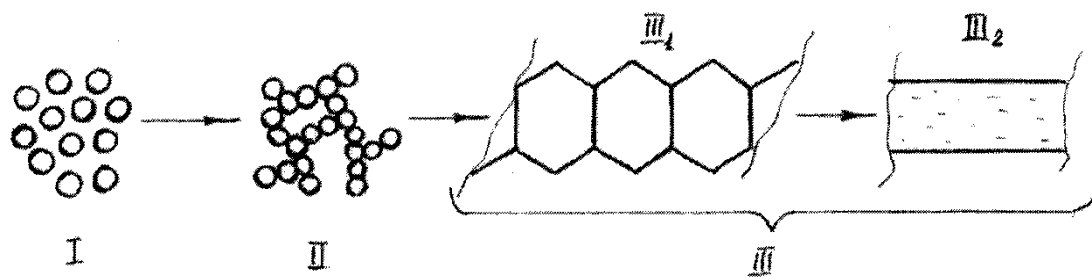


Рис. 4. Схема превращения полимерной дисперсии в пленку при испарении воды

Синерезис промежуточного геля является второй стадией процесса. Пленкообразующие дисперсии состоят из деформируемых частиц и эта стадия может протекать без принудительного испарения воды, а лишь за счет самопроизвольного сжатия геля.

Основу третьей стадии пленкообразования составляют аутогезионные процессы, заключающиеся в ликвидации физических границ между полимерными частицами в результате сегментальной диффузии макромолекул (т.е. полимер находится в высокоэластическом состоянии).

Важен также процесс «растворения» в полимере эмульгатора и других компонентов дисперсии, находящихся в водной фазе или на границе раздела фаз. Если эмульгатор и другие гидрофильные компоненты содержатся в количестве, превышающем предел совместимости, то они не позволяют завершаться процессу ликвидации межчастичных границ, так как сами локализуются вблизи этих границ.

С образованием пленки III пленкообразование как макропроцесс прекращен. Поэтому только эту стадию можно описать с помощью коллоидно – химических характеристик исходной дисперсии.

Для образования пленки III необходимо, чтобы промежуточный гель синергизировал полностью, а полимерные частицы соответствующим образом деформировались. Аналитическое рассмотрение процесса деформации монодисперсных сферических частиц [8] показывает, что межчастичное давление зависит от радиуса частиц и убывает с увеличением степени деформации.

Таким образом, в результате крашения на поверхности древесины, благодаря стабильности системы, образуется равномерная микропленка. Данная микропленка обеспечивает равномерное распределение красящего состава по поверхности древесины, обеспечивая тем самым равномерную окраску.

Основными направлениями развития технологии ЛКП являются улучшение декоративных и эксплуатационных свойств покрытий за счет разработки новых материалов и методов их нанесения, снижения использования вредных веществ. В последнее время в оценку качества ЛКП кроме функциональных свойств (обеспечение защитных свойств) включают и внешний вид покрытия (цвет, фактура). Конечные свойства покрытий не должны зависеть от вида подложки и ее предварительной подготовки.

Сложность физико-химических явлений на границе полимер – твердая поверхность, наряду с использованием гидродинамических характеристик процесса нанесения материалов, требует учета явлений смачивания и кинетики растекания красящих составов по поверхности древесины, так и последующее взаимодействие ЛКМ с окрашенной поверхностью.

Список литературы

1. Горюнов Ю.В. Смачивание / Ю.В. Горюнов, Б.Д. Сумм. – М.: Знание, 1972. – 64 с.
2. Кислова Ю.Е. Состояние и перспективы российского рынка акриловых дисперсий и водно-дисперсионных лакокрасочных материалов на их основе / Ю.Е. Кислова, Е.А. Воронина, П.В. Кардаш // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2005. – №12 – С. 4.

3. Кудрявцев Б.Б. Лакокрасочные материалы для окраски древесины: технический уровень и состояние рынка // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2000. – №5. – С. 7.

4. Дринберг С.А. Органодисперсионные лакокрасочные материалы и покрытия / С.А. Дринберг, В.В. Верховланцев. – М.: Химия, 1976. – 144 с.

5. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчет. – М.: Химия, 1986. – 272 с.

6. Дюк В. Обработка данных на ПК в примерах. – СПб.: Питер, 1997. – 240 с.

7. Елисеева В.И. Полимерные дисперсии. – М.: Химия, 1980. – 296 с.

8. Елисеева В.И. Высокомолекулярные соединения / В.И. Елисеева, Н.Г. Жаркова, Т.Н. Павлинова [и др.]. – 1967. – Т. А9. – С. 2534–2538.

9. Ермилов П.И. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы / П.И. Ермилов, Е.А. Индейкин, И.А. Толмачев. – Л.: Химия, 1987. – 200 с.

10. Колосовская Е.А. Физические основы взаимодействия древесины с водой / Е.А. Колосовская, С.Р. Лоскутов, Б.С. Чудинов. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1989. – 216 с.

11. Schwartz M. Пленкообразователи, применяемые в материалах для окраски древесины / M. Schwartz, R. Baumstark // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2004. – №6. – С. 12.

References

1. Goriunov, Iu.V., & Summ, B.D. (1972). Smachivanie., 64. M.: Znanie.

2. Kislova, Iu.E., Voronina, E.A., & Kardash, P.V. (2005). Sostoianie i perspektivy rossiiskogo rynka akrilovykh dispersii i vodno-dispersionnykh lakokrasochnykh materialov na ikh osnove. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye*, 12, 4.

3. Kudriavtsev, B.B. (2000). Lakokrasochnye materialy dlia okraski drevesiny: tekhnicheskii uroven' i sostoianie rynka. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye*, 5, 7.

4. Drinberg, S.A., & Verkholantsev, V.V. (1976). Organodispersionnye lakokrasochnye materialy i pokrytiia., 144. M.: Khimiia.

5. Dytnerskii, Iu. (1986). Baromembrannyye protsessy. Teoriia i raschet., 272. M.: Khimiia.
6. Diuk, V. (1997). Obrabotka dannykh na PK v primerakh., 240. SPb.: Piter.
7. Eliseeva, V.I. (1980). Polimernye dispersii., 296. M.: Khimiia.
8. Eliseeva, V.I., Zharkova, N. G., & Pavlinova, T. N. Vysokomolekuliarnyye soedineniia., 2534–2538.
9. Ermilov, P.I., Indeikin, E.A., & Tolmachev, I.A. (1987). Pigmenty i pigmentirovannyye lakokrasochnyye materialy., 200. L.: Khimiia.
10. Kolosovskaia, E.A., Loskutov, S.R., & Chudinov, B.S. (1989). Fizicheskie osnovy vzaimodeistviia drevesiny s vodoi., 216. Novosibirsk: Nauka. Sib. otd-nie.
11. Schwartz, M., & Baumstark, R. (2004). Plenkoobrazovateli, primeniayemye v materialakh dlia okraski drevesiny. *Lakokrasochnyye materialy i ikh primenenie*, 6, 12.

Чижова Марина Александровна – канд. техн. наук, доцент Лесосибирского филиала ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий им. академика М.Ф. Решетнева», Россия, Лесосибирск.

Chizhova Marina Aleksandrovna – candidate of engineering sciences, associate professor at the Lesosibirsk branch of Siberian state University of science and technology named after academician M. Reshetnev, Russia, Lesosibirsk.
