

2. Смачиватели и диспергаторы

Франк Кляйстэйнберг

Диспергирование пигментов, безусловно, — один из наиболее сложных этапов производства лакокрасочных материалов (ЛКМ), однако еще сложнее предотвратить повторную флокуляцию диспергированных частиц. Еще одна проблема возникает при составлении водорастворимых ЛКМ, так как высокое поверхностное натяжение воды затрудняет смачивание поверхностей с низкой энергией. Хотя для эмульсионных красок с неорганическими пигментами достаточно использовать смачиватели анионного характера, для получения ярких оттенков, высокой интенсивности цвета и прозрачности необходимо вводить органические пигменты. Так как органические пигменты имеют очень низкую поверхностную энергию, для них нужны смачиватели с повышенной эффективностью. Кроме того, мелкодисперсные органические пигменты также имеют большую удельную поверхность. Такие пигменты невозможно стабилизировать простыми способами. Современные смачиватели и диспергаторы представляют собой сополимеры и характеризуются высокой эффективностью. Их уникальность заключается в сочетании смачивающего и стабилизирующего действия, и подробно объяснить каждое из наблюдаемых явлений иногда сложно. Ниже рассматриваются механизмы действия смачивателей и диспергаторов и их роль в различных явлениях, а также объясняются разные химические понятия и их значение для конкретных сегментов рынка.

2.1. Механизмы действия

Смачиватели и диспергаторы выполняют три основных функции:

- смачивание пигмента;
- диспергирование частиц пигмента;
- стабилизация частиц пигмента.

2.1.1. Смачивание пигмента

Процесс смачивания твердого тела жидкостью описывается уравнением Юнга:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cdot \cos\theta$$

или

$$\gamma_s - \gamma_{sl} / \gamma_l = \cos\theta,$$

где:

γ_s — поверхностное натяжение твердого тела;

γ_{sl} — межфазное натяжение на границе твердое тело/жидкость;

γ_l — поверхностное натяжение жидкости;

θ — угол смачивания на границе твердое тело/жидкость (рис. 1.1).

При угле смачивания, равном 0, происходит спонтанное смачивание или растекание. Косинус 0 равен 1 и в этом случае уравнение принимает следующий вид:

$$\gamma_l = \gamma_s - \gamma_{sl}.$$

Для смачивания поверхностное натяжение жидкости должно быть ниже поверхностного натяжения твердого тела.

Жидкость с низким поверхностным натяжением смачивает поверхность пигмента лучше, чем жидкость с высоким поверхностным натяжением. На первом этапе добавка, улучшающая смачивание, должна снизить поверхностное натяжение. Во время смачивания она адсорбируется на поверхности частиц пигмента и обволакивает их. На этой стадии частицы пигмента все еще крупные. Взаимодействие между частицами ослабляется, и вязкость смеси снижается.

Снижение вязкости смеси является первым признаком смачивания пигмента: оптимальное диспергирование агломератов возможно лишь при очень хорошем смачивании. В этом контексте под оптимальным диспергированием подразумевается получение максимально возможной величины удельной поверхности: чем больше удельная поверхность, тем выше светопоглощение и интенсивность цвета.

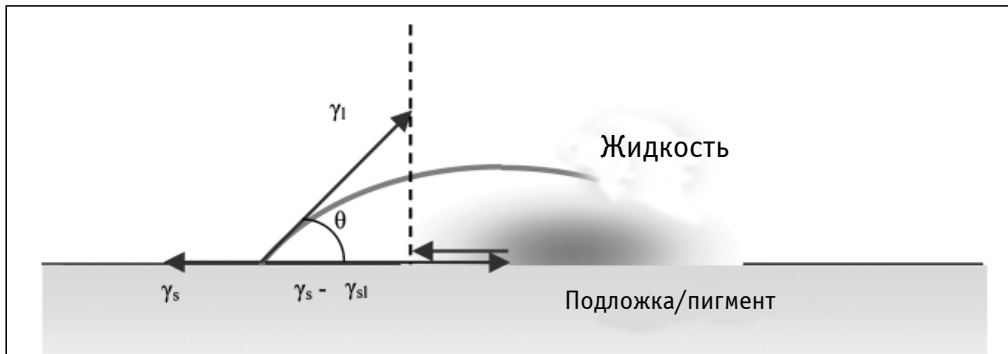


Рис. 2.1. Равновесие сил по Юнгу

Кроме того, размер частиц определяет прозрачность и укрывистость. Если органические пигменты характеризуются повышением прозрачности при уменьшении размера частиц, то неорганические пигменты имеют максимальную укрывистость при размере частиц $\lambda/2$ [1].

2.1.2. Диспергирование

Диспергирование подразумевает механическое измельчение агломератов пигмента при помощи различного оборудования. Простейшим устройством является диссольтвер. Он позволяет эффективно диспергировать обычные неорганические пигменты, например, диоксид титана, при помощи подходящей фрезы. Однако в случае органических пигментов, которые сложнее диспергировать, диссольтвер можно использовать лишь для предварительного смешивания. Для получения необходимой степени измельчения рекомендуется использовать бисерную мельницу.

Смачиватели и диспергаторы ускоряют смачивание вновь образованной поверхности, повышают эффективность и сокращают время диспергирования. Во время диспергирования молекулы добавок адсорбируются на новых межфазных границах. Они минимизируют взаимодействие между уменьшающимися частицами пигмента и поддерживают постоянную вязкость. Происходит стабилизация частиц пигмента, что позволяет предотвратить их флокуляцию и повторную агломерацию. Работа, необходимая для диспергирования и измельчения агломератов, рассчитывается по следующему уравнению:

$$dW = \gamma \cdot dA,$$

где:

W — работа, необходимая для изменения межфазной границы;

γ — поверхностное натяжение;

A — удельная поверхность.

Это уравнение показывает, что энергия, необходимая для увеличения удельной поверхности во время диспергирования, dW , пропорциональна поверхностному натяжению γ . Чем меньше поверхностное натяжение, тем сильнее изменяется удельная поверхность при заданной энергии диспергирования. Смачиватели и диспергаторы снижают поверхностное натяжение. Другими словами, при использовании смачивателей и диспергаторов для достижения определенного изменения удельной поверхности требуется меньшая работа. Таким образом, эти добавки выполняют одну из наиболее важных функций в процессе диспергирования: они сокращают время диспергирования за счет уменьшения угла смачивания, снижают количество работы, необходимой для диспергирования, и предотвращают повторную агломерацию частиц пигмента в процессе диспергирования [2].

2.1.3. Стабилизация

Основным условием стабилизации измельченных частиц пигмента является адсорбция молекул добавки на их поверхности. Молекулы добавки должны содержать группы или сегменты, взаимодействующие с поверхностью пигмента. Взаимодействие может иметь форму ионных связей, диполь-дипольного взаимодействия или водородных связей. Стабилизация подразумевает несколько механизмов, которые будут рассмотрены ниже.

2.1.3.1. Электростатическая стабилизация

Электростатическое отталкивание является очень важным механизмом стабилизации частиц пигмента в водорастворимых композициях. В этом случае имеет место кулоновское взаимодействие между одноименно заряженными частицами. Это взаимодействие описывается теорией ДЛВО (названной в честь Дерягина, Ландау, Вервея, Овербека). Диспергатор, адсорбированный на поверхности пигмента, диссоциирует на полимерный сегмент, который является анионным, и катионные противоионы. Эти противоионы не адсорбируются, а образуют подвижное диффузное облако на внешней границе полимерной оболочки. Образуется двойной электрический слой. В результате частицы отталкиваются, и флокуляция предотвращается.



Рис. 2.2а. Электростатическая стабилизация

Введение электролитов, особенно многовалентных катионов, дестабилизирует электрический слой, нарушая баланс между анионным полимером и катионным облаком и приводит к флокуляции.

Электрокинетический потенциал описывает электростатическое взаимодействие внутри полимерной оболочки: чем меньше значение, тем слабее электростатическая стабилизация. Электрокинетический потенциал не несет информации о стерической стабилизации, поскольку последняя не подразумевает образование ионов и измерение потенциала (рис. 2.2а).

2.1.3.2. Стерическая стабилизация

Еще один механизм, часто возникающий в водных средах. Молекулы адсорбированной добавки образуют полимерную оболочку вокруг частицы пигмента, которая состоит из якорных групп добавки и диффузного слоя полимерных цепей. Для оптимальной стабилизации полимерные цепи должны обладать хорошей растворимостью в окружающей их смеси воды и связующего. Они образуют внешнюю обо-

лочку вокруг частицы пигмента. При приближении частиц друг к другу полимерные оболочки перекрываются, в результате чего возникает стерическое затруднение. Для наглядности можно взять два деревянных шарика с проволочными пружинками. Если шарики приближаются друг к другу, пружинки не дают их поверхностям соприкоснуться. С термодинамической точки зрения при перекрывании полимерных цепей степень свободы их движения уменьшается, что приводит к снижению энтропии. Для компенсации этого снижения и восстановления подвижности цепей требуется увеличение расстояния между частицами пигмента.

Изменение свободной энергии рассчитывается по следующему уравнению:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где

ΔH — изменение энтальпии;

ΔS — изменение энтропии;

T — абсолютная температура.

Важными факторами, влияющими на эффективность стабилизации, являются степень адсорбции полимеров на поверхности, целостность полимерной оболочки и ее толщина. При взаимодействии цепей добавки с молекулами связывающего толщина полимерной оболочки и степень стабилизации повышаются (рис. 2.2b) [3].

2.1.3.3. Электростерическая стабилизация

Высокие требования, предъявляемые к смачивателям и диспергаторам для водорастворимых материалов, обуславливают необходимость комбинирования электростатического отталкивания и стерического затруднения. Такая стабилизация называется электростерической, и современные смачиватели и диспергаторы действуют именно по такому принципу. Лишь эти добавки соответствуют строгим требованиям, предъявляемым к стабилизации пигментов, и обеспечивают длительную стабильность при хранении.



Рис. 2.2b. Стерическая стабилизация



Рис. 2.2с. Электростерическая стабилизация

2.1.4. Влияние на рецептуру

Разные механизмы стабилизации влияют на различные свойства, имеющие большое значение при разработке рецептур пигментных паст и пигментных концентратов.

2.1.4.1. Вязкость

Один из важных факторов — влияние количества добавки на вязкость. При введении в пигментную пасту добавка, механизм действия которой основан на электр-

3. Пенoгашение в лакокрасочных материалах

Юрген Кирхнер

Пена представляет собой дисперсную систему, состоящую из ячеек — пузырьков газа (пара), разделенных прослойками жидкости (или твердого вещества).

Пена снижает качество ЛКМ. Образование пены часто происходит в процессе изготовления или нанесения ЛКМ и приводит к ухудшению свойств покрытия. Кроме того, образование пены часто нарушает производственный процесс: снижает эффективность переноса энергии при диспергировании, уменьшает вместимость рабочих емкостей и вызывает проблемы на стадии фасовки.

Влияние пены на оптические свойства покрытий проявляется в образовании поверхностных дефектов, снижении блеска и прозрачности. Дефекты, вызванные пеной, существенно ухудшают защитные свойства покрытия.

Существует несколько причин образования пены:

- попадание воздуха в процессе смешивания или нанесения;
- вытеснение воздуха с поверхностей пигментов и наполнителей во время смачивания и диспергирования;
- образование газов в результате химических реакций;
- образование пузырей в результате слишком быстрой сушки.

Присутствие в материале ПАВ (амфифильных веществ) часто способствует стабилизации пены. Для предотвращения ее образования в процессе изготовления и переработки ЛКМ и для разрушения уже образовавшейся пены необходимо использовать пеногасители или деаэраторы [1].

3.1. Механизмы пеногашения

Для объяснения механизмов пеногашения требуется понимание состава и принципов стабилизации пены. Пенoгашение всегда подразумевает нарушение механизмов стабилизации пены.

3.1.1. Пена

Пена представляет собой дисперсию газа в жидкости или твердом веществе с преобладающим объемным содержанием газа. Газовые пузырьки в пене отделены друг от друга жидкими или твердыми прослойками. Твердые пены часто получают из жидких пен.

3.1.1.1. Причины образования пены

Одновременное присутствие газа и жидкости необязательно приводит к образованию пены. Для равномерного распределения газа в жидкости требуется интенсивное перемешивание обоих материалов, в результате которого образуются новые межфазные границы газ—жидкость. В большинстве чистых жидкостей эти границы весьма неустойчивы, поэтому пузырьки газа очень быстро поднимаются к поверхности жидкости и там разрушаются. Лишь присутствие в жидкости ПАВ стабилизирует пену (рис. 3.1) [2, 3]. Стабилизация происходит за счет ориентации ПАВ на вновь образованных межфазных границах жидкость—газ. На практике в производстве ЛКМ невозможно обойтись без ПАВ, поскольку они необходимы для смачивания и диспергирования пигментов, эмульгирования или смачивания подложки.

3.1.1.2. Типы пены

Пены классифицируют по агрегатному состоянию и структуре.

Жидкие пены

Жидкая пена представляет собой дисперсию газа в жидкости. Свежие жидкие пены обычно нестабильны, однако со временем они претерпевают структурные изменения и становятся более устойчивыми. В противном случае пена в конце концов разрушается.

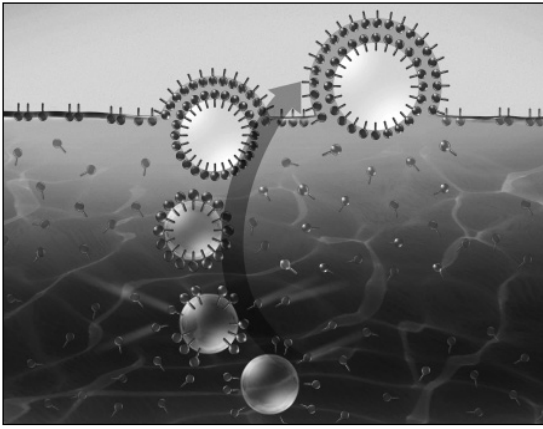


Рис. 3.1. Образование и стабилизация пены в жидкости. Микропена в объемной жидкой фазе стабилизируется одним слоем ПАВ. Пузырьки пены, поднимающиеся к поверхности, называют макропеной; они стабилизируются двойным слоем ПАВ

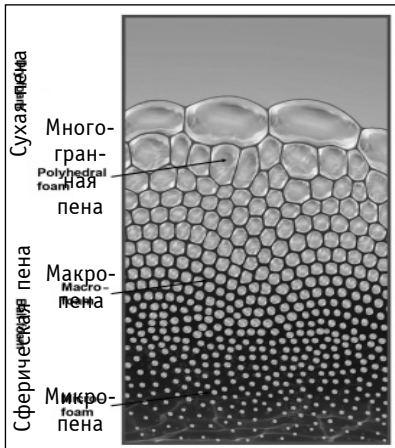


Рис. 3.2. Структура пены

Таблица 3.1. Объемное содержание газа в пенах [7]

Тип пены	$\phi = V_g / (V_g + V_l)$
Газовая дисперсия	$\phi = 0,52$
Сферическая пена	$0,52 < \phi < 0,74$
Многогранная пена	$\phi > 0,74$

Твердые пены

Применяются, например, при изготовлении конструкционных материалов. Твердые пены также образуются, когда воздух остается в сухой лакокрасочной пленке, и на ней возникают кратеры или проколы.

В зависимости от структуры пены подразделяют на микро- и макропены или на сухие и мокрые пены.

Микропена

Мелкие пузырьки газа в жидком ЛКМ или в объеме покрытия называют микропеной. Межфазная граница между пузырьком газа и окружающей средой обычно стабилизируется одним слоем ПАВ. Стабилизации микропены способствуют высокая вязкость материала или низкая температура [1, 5]. Для устранения

микропены используют специальные деаэраторы. Они описаны в главе 7.

Макропена

Макропена, или поверхностная пена, видна на поверхности. В случае макропены пузырек воздуха отделен от окружающей воздушной среды тонкой пленкой — ламеллой. Поверхность ламеллы обращена к воздушной среде; весь пузырек газа покрыт слоем ПАВ. Этот двойной слой ПАВ часто называют дуплексным.

Макропены классифицируют по содержанию жидкости в ламелле. Свежая макропена, образующаяся при поднятии пузырьков к поверхности, состоит из сферических пузырьков с толстыми стенками с большим содержанием воды.

Такую пену называют сферической. Под действием силы тяжести вода, находящаяся в ламеллах пузырьков, стекает, пока стенки не становятся очень тонкими, но очень прочными. При этом исходные сферические пузырьки приобретает более устойчивую форму многогранника. В результате получается пена, состоящая из большого количества

газа и небольшого количества жидкости; ее называют сухой, или многогранной, пеной [1, 4–6].

Сферическая пена отличается от многогранной объемным содержанием газа (табл. 3.1). В газовых дисперсиях объемное содержание газа обычно выше, чем объемное содержание воды.

Влияние времени на устойчивость пены/истечение жидкости из пены

Большинство пен термодинамически неустойчивы и со временем претерпевают структурные изменения. Сила тяжести вызывает истечение жидкости из стенок пузырьков. Мелкие газовые пузырьки исчезают за счет диффузии, которая уменьшает количество ламелл и прослоек между ними. По мере продолжения истечения сферическая пена превращается в многогранную, что сопровождается деформацией ламелл и увеличением их радиусов. В некоторых пенах истечение создает достаточно высокое натяжение стенок, за счет чего пена разрушается спонтанно.

Стерическое затруднение или электростатическое отталкивание, вызванные действием ПАВ, могут компенсировать натяжение ламелл, возникающее в результате истечения. Это препятствует их дальнейшему утончению. Стабилизированные таким образом многогранные пены очень устойчивы. Чтобы предотвратить образование устойчивых многогранных пен или разрушить их, необходимо использовать пеногасители [3, 6, 8].

3.2. Пеногасители

3.2.1. Состав пеногасителей

Чтобы понять, как действуют пеногасители, необходимо знать, что они в основном представляют собой нерастворимые или, по крайней мере, частично нерастворимые в воде активные ингредиенты (традиционно называемые маслами), гидрофобные частицы или смеси этих двух компонентов. Более подробно состав пеногасителей представлен в разделе 3.3.

3.2.2. Механизмы пеногашения

Пеногасители используют для разрушения макропены. Эффективный пеногаситель должен нарушать стабильность ламеллы пузырька. Различные механизмы пеногашения, описываемые в технической литературе, обычно объясняются с точки зрения последовательности отдельных этапов. Для ясности сначала рассмотрим каждый из этапов, а затем поговорим о взаимосвязи отдельных механизмов.

3.2.2.1. Пеногашение за счет истечения/медленное пеногашение

Для эффективного пеногашения пеногаситель снаружи пузырька должен проникнуть к межфазной границе между жидкостью и газом. ПАВ, стабилизирующие пену, играют роль барьера, который препятствует проникновению капли пеногасителя к межфазной границе. Некоторым пеногасителям не удастся проникнуть сквозь барьер. Эти так называемые медленные пеногасители начинают действовать лишь тогда, когда за счет истечения ламелла становится достаточно тонкой. Во время этого процесса капли пеногасителя (капли масла) попадают внутрь ламеллы или мигрируют в прослойки между ними. Если истечение продолжается, сужающиеся ламеллы начинают оказывать капиллярное давление на капли пеногасителя. В момент достижения критической точки капиллярное давление в верхних пузырьках пены становится таким высоким, что капли масла проникают сквозь ламеллы, вызывая их разрушение [5, 9] и перемещая давление на соседние ламеллы. Во многих случаях этого давления достаточно для того, чтобы соседние ламеллы тоже разрушились. Когда ламеллы становятся очень тонкими в результате истечения, это приводит к цепной реакции и полному разрушению пены. Оставшиеся пузырьки часто сохраняют стабильность длительное время.

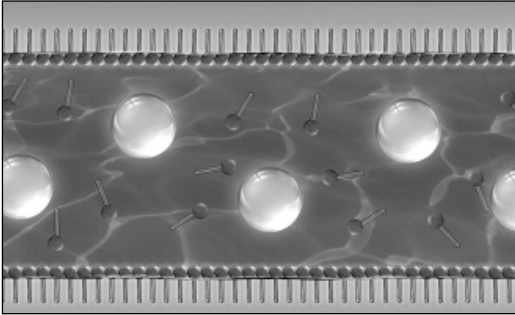


Рис. 3.3а. Распределение капель пеногасителя в ламелле пузырька

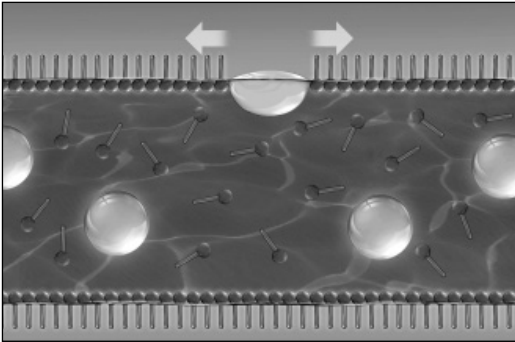


Рис. 3.3б. Капля пеногасителя на входе в ламеллу пузырька

ПАВ, ниже критической концентрации мицеллообразования, имеют низкий барьер проникания. Он повышается по мере повышения концентрации ПАВ на поверхности пузырька до максимального значения при полном насыщении. Еще одним параметром, определяющим барьер проникания, является подвижность ПАВ. В ходе динамических процессов образуются новые межфазные границы или возникает напряжение ламелл пузырьков вследствие их растягивания. Для образования стабильной пены вновь образованные поверхности должны быстро покрываться ПАВ. В материалах с менее подвижными ПАВ насыщение вновь образующихся межфазных границ их молекулами происходит не сразу, что способствует прониканию пеногасителя на эти временно недостаточно стабилизированные участки ламелл [8].

Когда капля пеногасителя преодолевает барьер проникания и попадает на межфазную границу, следующий этап определяется коэффициентом проникания. Коэффициент проникания E описывает термодинамическое равновесие капли масла, находящейся в ламелле пузырька на межфазной границе жидкость–воздух [4, 5]:

$$E = \sigma_{\text{AW}} + \sigma_{\text{OW}} - \sigma_{\text{OA}}.$$

При отрицательном значении коэффициента проникания наиболее стабильным состоянием с термодинамической точки зрения является полное смачивание пеногасителя жидкой фазой. В этом случае капля покидает межфазную границу и возвращается обратно в жидкость. Лишь при положительном значении коэффициента проникания капля пеногасителя остается на поверхности ламеллы.

Положительное значение коэффициента проникания для пеногасителя является важной предпосылкой многих механизмов пеногашения. Однако чтобы действовать эффективно, пеногасители должны соответствовать и другим требованиям [8].

Скорость и эффективность пеногашения за счет истечения слишком низки для многих процессов в лакокрасочной промышленности. По этой причине требуются пеногасители, действующие быстрее и эффективнее [8].

3.2.2.2. Барьер (коэффициент) проникания

Барьер проникания — это кинетическое сопротивление, которое должна преодолеть капля пеногасителя, чтобы проникнуть через поверхность ламеллы пузырька.

Первым этапом пеногашения всегда является проникание капли пеногасителя в ламеллу, т.е. на межфазную границу с окружающим воздухом. Для этого пеногаситель должен иметь низкое поверхностное натяжение [2, 3]. При контакте капли пеногасителя с поверхностью ламеллы в результате ее движения, обусловленного, например, истечением, капля должна преодолеть барьер проникания, чтобы достичь межфазной границы ламелла–воздух.

Барьер проникания определяется ПАВ, которые стабилизируют пену. Материалы с низким содержанием

5. Добавки для смачивания подложки

Кирстин Шульц

В повседневной жизни мы часто сталкиваемся с проблемами, связанными со смачиванием. Например, трудно отмыть жирную поверхность сковороды, потому что чистая вода ее не смачивает. Однако при добавлении небольшой капли ПАВ смачивание улучшается, и остатки масла легко удаляются.

Если воспользоваться метафорой, то своего рода «сковородой» может служить некачественно очищенная сталь или пластиковая подложка с низкой поверхностной энергией, которые необходимо окрасить водорастворимой эмалью. Часто такие материалы плохо смачивают подложку, в основном потому, что их поверхностное натяжение является слишком высоким по сравнению с органорастворимыми аналогами. Этот недостаток помогают преодолеть смачивающие добавки. Снижение поверхностного натяжения обеспечивает полное смачивание подложки водорастворимым ЛКМ. Ниже обсуждаются механизм действия и применение таких добавок.

5.1. Механизм действия

5.1.1. Вода как растворитель

Из-за ограничений по содержанию ЛОС интерес к воде как к универсальному растворителю растет. Однако вода сильно отличается от традиционных растворителей высоким дипольным моментом. Ее молекулы относительно малы и между ними действуют большие силы притяжения. Это обуславливает высокое поверхностное натяжение воды и ее высокую температуру кипения. Вода эффективно растворяет многие твердые, жидкие и газообразные вещества.

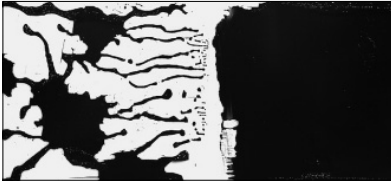


Рис. 5.1. Смачивание поверхности PTFE водорастворимым материалом без смачивателя подложки (слева) и с ним (справа)

го натяжения жидкости. Межфазное натяжение представляет собой отношение действующей на поверхности силы к ее длине и измеряется в мН/м (см. уравнение 5.1):

$$\sigma = \frac{\text{энергия}}{\text{площадь}} = \frac{\text{сила}}{\text{длина}} = \frac{\text{кг}\cdot\text{м}\cdot 10^{-3}}{\text{с}^2\cdot\text{м}^2} = \frac{\text{мН}}{\text{м}} \quad (5.1)$$

Поверхностная работа — это работа, затрачиваемая на создание или увеличение площади поверхности в изотермических условиях. Эта величина, известная как динамическое поверхностное натяжение, отличается от величины, характерной для системы в состоянии термодинамического равновесия, называемой статическим поверхностным натяжением [1].

5.1.3. Причины возникновения поверхностного натяжения

В объеме жидкости молекула со всех сторон окружена другими молекулами, поэтому силы притяжения уравновешены. На межфазной границе молекула сосед-

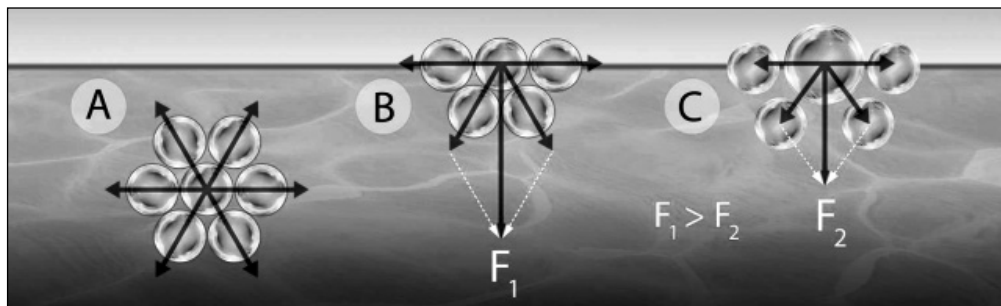


Рис. 5.2. Соотношение сил внутри жидкости и на межфазной границе с газом

ствует с другими молекулами только с одной стороны, и это означает, что силы притяжения не уравновешены.

В результате появляется сила, которая перемещает молекулы внутрь жидкости. Жидкость стремится к минимальной площади поверхности. Сферическая форма обеспечивает расположение наибольшего числа молекул внутри жидкости и наименьшую площадь межфазной поверхности на границе с газом. Эта геометрическая форма соответствует конфигурации с наименьшей энергией. Для увеличения площади поверхности жидкости молекулы изнутри должны переместиться на межфазную границу, а это требует затрат энергии. Чем выше поверхностное натяжение жидкости, тем больше энергии необходимо [1]. Вода имеет очень высокое поверхностное натяжение по сравнению с другими растворителями, что является причиной плохого смачивания подложки водорастворимыми материалами.

При нанесении материала обычно происходит увеличение площади поверхности, например, при распылении образуется множество мелких капель. Поверхностное натяжение повышается, поэтому для образования поверхности определенной площади требуется большее количество энергии. Разности сил, возникающих при нанесении материала кистью или пистолетом-распылителем, недостаточно. Возможно некоторое повышение давления, однако и его недостаточно для образования новой поверхности. Следовательно, для эффективного нанесения водорастворимого материала необходимо снизить его поверхностное натяжение.

5.1.4. Влияние высокого поверхностного натяжения воды

Наиболее очевидное следствие высокого поверхностного натяжения воды — малоэффективное смачивание разных подложек, в основном с низкой поверхностной энергией. Важной предпосылкой оптимальной адгезии и защитных свойств является полное смачивание подложки материалом.

Смачивание — это образование сплошной межфазной границы между жидкостью и твердым телом. В лакокрасочной технологии смачивание подложки отличается от смачивания и стабилизации пигмента. В данной главе обсуждается лишь смачивание подложки.

Свободная удельная поверхностная энергия состоит из полярной и неполярной составляющих [1]. Смачивание основывается на взаимодействии полярной и неполярной составляющих свободных поверхностных энергий жидкости и твердого тела, образующих общую межфазную границу.

В целом системы стремятся к конфигурации с наименьшей энергией. Следовательно, в двухфазной системе подложка—жидкость капля растекается на подложке, только если взаимодействующие силы находятся в равновесии.

В результате образуется угол смачивания капли жидкости на подложке, который характеризует конкретную жидкость на конкретной подложке. Соотношение поверхностных энергий рассчитывают по уравнению Юнга (уравнение 5.2):

$$\sigma_{\text{подложки}} = \sigma_{\text{подложка/жидкость}} + \sigma_{\text{жидкости}} \cdot \cos \alpha. \quad (5.2)$$

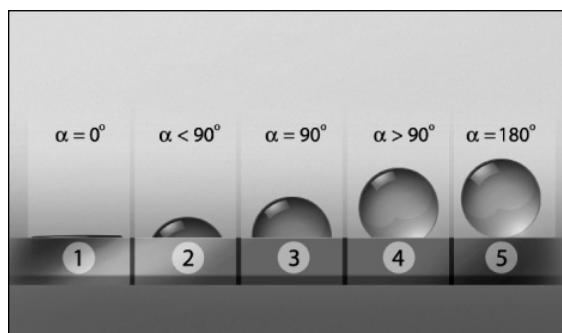


Рис. 5.3. Угол смачивания жидкостей с разным поверхностным натяжением на подложке

щие правила смачивания:

- подложки с высокой поверхностной энергией смачиваются относительно легко;
- жидкости с низким поверхностным натяжением обычно характеризуются хорошей смачивающей способностью.

Применительно к ЛКМ это означает, что для эффективного смачивания поверхностное натяжение материала должно быть меньше поверхностной энергии подложки. В этом и заключается основная сложность при использовании воды в качестве растворителя. Значения поверхностной энергии, приведенные в табл. 5.1, показывают, что поверхностное натяжение воды (73 мН/м) намного превышает значения, характерные для других компонентов.

Таблица 5.1. Поверхностное натяжение разных компонентов ЛКМ

Жидкость	Поверхностное натяжение, мН/м
Вода	73
Алкидная смола	33–60
Бутилгликоли	30
Изопропанола	22
n-октан	21
Гексаметилсилоксан	16

Таблица 5.2. Поверхностная энергия разных подложек

Подложка	Поверхностная энергия, мН/м
PTFE (Тефлон)	20
PE	31
PS	40
Алюминий	40
PMMA	46
Сталь	50

Смачивание подложки зависит от поверхностного натяжения смачивающей жидкости, поверхностного натяжения подложки и межфазного натяжения на границе между жидкостью и твердым телом. Чем выше значение угла смачивания, тем оно хуже. В крайних случаях при угле смачивания $>120^\circ$ вода собирается на поверхности в капли (см. главу 12 «Гидрофобизирующие добавки»). Чем меньше угол смачивания, тем лучше смачивающая способность. Из уравнения можно сформулировать следующие правила смачивания:

– подложки с высокой поверхностной энергией смачиваются относительно легко;

– жидкости с низким поверхностным натяжением обычно характеризуются хорошей смачивающей способностью.

Применительно к ЛКМ это означает, что для эффективного смачивания поверхностное натяжение материала должно быть меньше поверхностной энергии подложки. В этом и заключается основная сложность при использовании воды в качестве растворителя. Значения поверхностной энергии, приведенные в табл. 5.1, показывают, что поверхностное натяжение воды (73 мН/м) намного превышает значения, характерные для других компонентов.

Вода, как универсальный растворитель, должна смачивать любые подложки. Однако она не подпадает под указанные выше правила, поэтому смачивание водорастворимыми материалами подложек с низкой энергией, например, пластиков, представляет проблему для разработчиков. Существует два возможных пути решения проблемы и обеспечения эффективного смачивания. Нужно либо повысить поверхностное натяжение подложки, либо снизить поверхностное натяжение водной фазы. Очистление металлических подложек повышает их поверхностное натяжение за счет удаления смазочных веществ и масел, используемых в процессе производства. То же относится и к пластиковым подложкам, обработанным коронным разрядом или пламенем. При этом за счет окисления образуется поверхность с высокой энергией. Однако эти дополнительные этапы производства дорогостоящи и занимают много времени. Альтернативным спосо-

7. Деаэраторы

Хейке Земмлер

Деаэраторы — важное средство борьбы с пеной в ЛКМ. Существуют два типа пены — микропена и макропена, которые часто возникают одновременно. Так как их трудно различить, их называют общим термином — пена. Для того чтобы увидеть мелкие пузырьки воздуха, присутствующие в пленке покрытия, так называемую микропену, требуется увеличительное стекло или микроскоп.

Макропена и **микропена** принципиально отличаются друг от друга:

- первая находится на или вблизи поверхности покрытия;
- вторая — внутри пленки.

Оба типа пены видны как в жидком материале, так и в отвержденном покрытии. Макропена, как правило, состоит из пузырьков воздуха, окруженных двойной пленкой с двумя межфазными границами жидкость—воздух. Пузырьки микропены, напротив, имеют одну межфазную границу.

Многие дефекты покрытий, на первый взгляд не связанные с микропеной, например, мутность или снижение блеска, на самом деле могут возникать именно из-за нее. Они недопустимы, например, в высокоглянцевых покрытиях.

Микропена может способствовать преждевременной коррозии, так как она снижает фактическую толщину покрытия. Кроме того, во время сушки микропузырьки могут превращаться в проколы — мелкие каналы, идущие сквозь покрытие до самой подложки. Защитное действие покрытия ухудшается, что приводит к быстрой коррозии.

Как правило, пузырьки микропены сложно увидеть. В большинстве случаев они появляются при нанесении материала, и это представляет особую проблему для разработчиков. Деаэраторы и некоторые пеногасители эффективно предотвращают и устраняют микропену в ЛКМ и печатных красках, не ограничивая выбор компонентов рецептуры или методов нанесения.

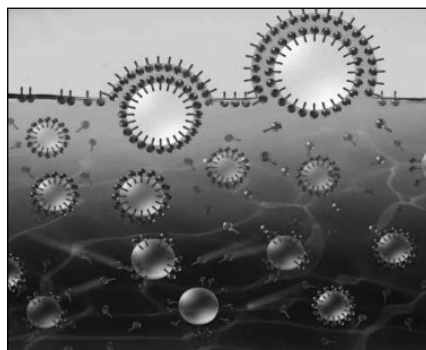


Рис. 7.1. Микропена и макропена
Источник: Tego Journal 2007.

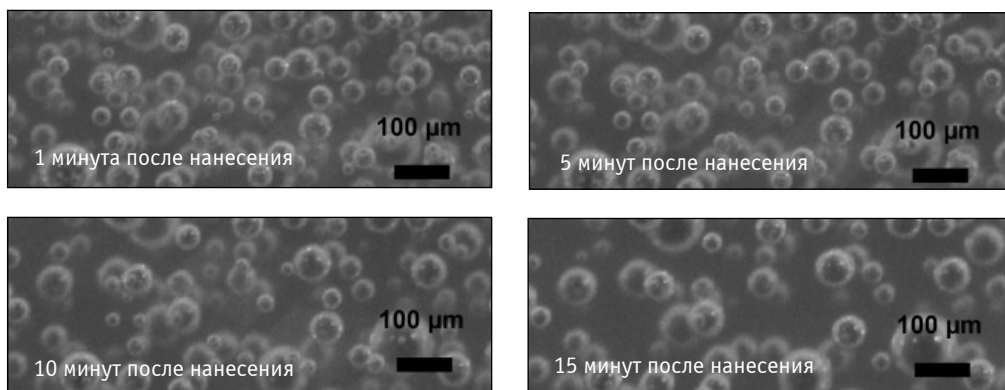


Рис. 7.2. Растворение пузырьков микропены в зависимости от времени. Полученное под микроскопом изображение водорастворимого ЛКМ, нанесенного безвоздушным распылением на стекло, толщина мокрой пленки 300 мкм, через 1, 5, 10 и 15 минут после нанесения

7.1. Механизм действия деаэраторов

7.1.1. Растворение микропены

Микропена часто возникает при нанесении материала безвоздушным или смешанным распылением. Если посмотреть на покрытие, нанесенное безвоздушным распылением, под микроскопом во время сушки, можно заметить, как меняются пузырьки микропены, рис. 7.2.

Сначала отчетливо видна смесь из пузырьков разных размеров. По мере продолжения сушки относительно крупные пузырьки постепенно увеличиваются в размерах, а мелкие — уменьшаются и становятся неразличимыми.

Движущей силой процесса уменьшения размера пузырька является давление Лапласа, которое рассчитывается по уравнению Юнга–Лапласа, описывающему взаимосвязь между давлением внутри пузырька микропены и внешним давлением среды, окружающей его.

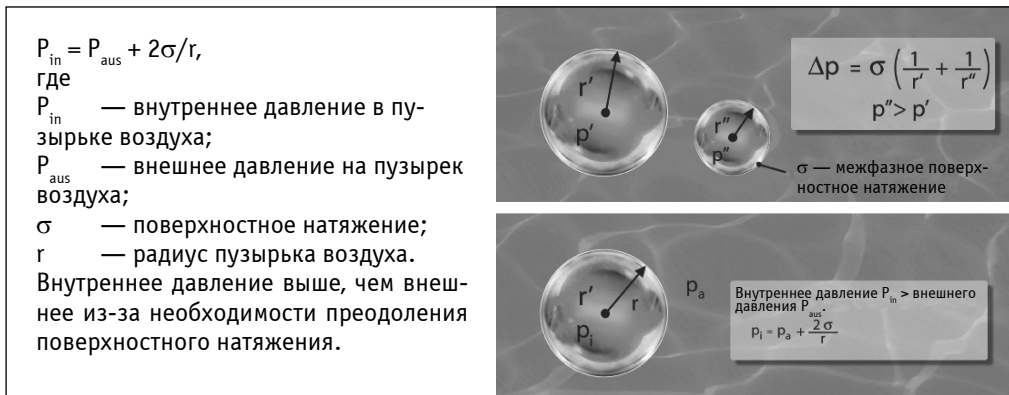


Рис. 7.3. Уравнение Юнга–Лапласа

Чем меньше размер воздушного пузырька, тем выше отношение поверхностного натяжения к его радиусу $2\sigma/r$. Следовательно, при уменьшении размера пузырьков внутреннее давление P_{in} повышается (рис. 7.3).

При дальнейшем уменьшении радиуса пузырька микропены давление внутри него существенно возрастает по сравнению с внешним давлением. Этот перепад давления приводит к диффузии воздуха из пузырька микропены в окружающую среду. Чем меньше становятся пузырьки микропены, тем быстрее протекают диффузия и уменьшение пузырьков. Таким образом, микропена буквально растворяется.

Явление растворения газов в жидкостях описывается законом Генри, согласно которому растворимость газа α в жидкости L пропорциональна парциальному давлению p_α над раствором. При низком и среднем давлении ($p \leq 5$ бар) молярная доля x_α растворенного газа рассчитывается по формуле:

$$x_\alpha = p_\alpha / H_{\alpha,L}(T),$$

где $H_{\alpha,L}$ — константа Генри [2, 3].

В 1950 г. П.С. Эпштайн и М.С. Плесет дали математическое описание растворения мелких пузырьков газов в жидкостях [5]. Метод распыления, запатентованный компанией Rohm and Haas, основан на том факте, что растворимость газа CO_2 в воде до 52 раз больше, чем у воздуха, поэтому углекислый газ используется при распылении вместо воздуха. Пузырьки микропены, заполненные CO_2 , растворяются достаточно быстро, что позволяет получать пленки без микропены [6].

Растворимость снижается по мере высыхания/отверждения лакокрасочной пленки из-за уменьшения количества жидкости, и остается твердая пленка.

Воздух из мелких пузырьков микропены может диффундировать в более крупные пузырьки, имеющие более низкое внутреннее давление. За счет этого они могут становиться еще крупнее и подниматься к поверхности жидкости до тех пор, пока вязкость сохнущего/отверждающегося покрытия не станет слишком высокой. Если бы эти пузырьки находились на поверхности покрытия, их называли бы макропенной [4].

Растворение пузырьков микропены по сути является физическим процессом. Следует подчеркнуть, что это касается не только водорастворимых ЛКМ и материалов, наносимых безвоздушным/смешанным распылением: мелкие пузырьки микропены растворяются и в органорастворимых ЛКМ независимо от метода нанесения.

7.1.2. Подъем пузырьков микропены в пленке

Как было описано выше (см. 7.1.1), мелкие пузырьки микропены в буквальном смысле растворяются. Более крупные пузырьки микропены очень медленно поднимаются к поверхности покрытия, где они образуют макропену при условии их стабилизации двойным слоем ПАВ. При отсутствии ПАВ или амфифильного вещества пузырек воздуха разрушается на поверхности пленки (см. 3.2 «Пеногасители»). Подъем пузырька микропены зависит от его радиуса r и вязкости материала η . Соотношение этих двух параметров описывается законом Стокса, который в упрощенной виде выглядит так:

$$v \sim r^2/\eta,$$

где v — скорость подъема пузырька пены;
 r — радиус пузырька пены;
 η — вязкость материала.

Закон Стокса в его классической форме описывает сопротивление F_w движущейся сферы, например, в жидкости с ламинарным течением:

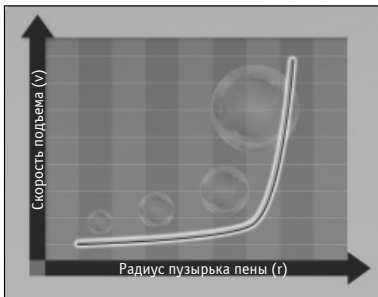


Рис. 7.4. Скорость подъема в зависимости от вязкости материала и размера пузырька воздуха

$$F_w = 6\pi\eta vr,$$

где v — скорость движения сферы;
 r — радиус сферы.

Скорость v частиц, падающих в жидкости, можно рассчитать, если известны плотности ρ частиц и жидкости. Сила тяжести сферической частицы равна силе сопротивления F_w , следовательно:

$$v = 2(\rho_1 - \rho_2)gr^2 / 9\eta. ^1$$

Закон Стокса применим к пузырькам воздуха, так как они имеют сферическую форму.

Кроме того, можно предположить, что при падении и подъеме сферических частиц действуют одни и те же силы, поэтому закон Стокса применим и к подъему пузырьков воздуха/микропены (рис. 7.5).

¹ Данное утверждение основано на предположении, что во время сушки/отверждения покрытие расположено горизонтально лицевой стороной вверх. Как пузырьки микропены ведут себя или передвигаются в покрытии, расположенном вертикально или горизонтально лицевой стороной вниз (например, при окраске оконных рам), до сих пор не ясно.

8. Добавки для розлива

Вернфрид Хайлен

Понятие «розлив» описывает способность покрытия сглаживать неровности, образующиеся при нанесении краски распылением, кистью и т.д. (DIN 55945) [1]. Оптимизация розлива водорастворимых красок и лаков после нанесения и сушки — очень сложный процесс, для понимания которого требуется изучение реологии материала (общий розлив/растекание), а также явлений, возникающих на поверхности раздела фаз (поверхностный розлив).

Обычно считается, что для сглаживания неровностей, таких как впадины или кратеры, обусловленные топографией подложки или методом нанесения, вязкость ЛКМ должна быть низкой. При этом она должна быть и достаточно высокой, чтобы предотвратить образование потеков на вертикальных поверхностях.

В зависимости от временного интервала между нанесением и высыханием дефекты поверхности во многих случаях можно минимизировать, даже если розлив недостаточен для получения покрытия, соответствующего стандартным требованиям.

8.1. Механизм действия

Для хорошего розлива вязкость водорастворимого материала должна оставаться низкой до тех пор, пока свеженанесенное, часто неровное покрытие не превратится в гладкую пленку под действием поверхностного натяжения.

8.1.1. Механизм действия добавок для розлива в водорастворимых материалах без сорастворителей

После нанесения водорастворимого ЛКМ средняя толщина покрытия (h) на подложке колеблется. Эти колебания имеют определенную амплитуду (a) и длину волны (λ). Выравнивание поверхности происходит под влиянием поверхностного натяжения.

В соответствии с теорией Орчарда [2], при амплитуде (a) в данное время (t) получаем

уравнение 8.1:

$$\log \frac{a_0}{a_1} = 226 \frac{\sigma h^3}{\lambda^4} \int_0^x \frac{dt}{\eta}$$

Отсюда, розлив тем лучше, чем ниже вязкость (η) водорастворимого материала при низкой скорости сдвига и высоком поверхностном натяжении (σ). Из-за высокого поверхностного натяжения воды ($\sigma = 72,2$ мН/м) водорастворимые материалы без сорастворителей обеспечивают благоприятные условия для хорошего розлива.

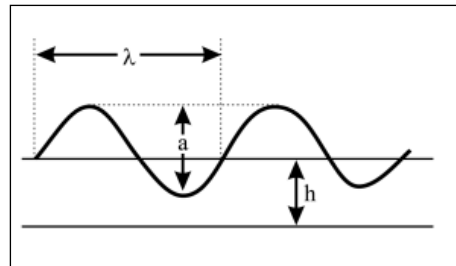


Рис. 8.1. Профиль поверхности нанесенного покрытия

8.1.2. Образование потеков

При розливе на вертикальных поверхностях ($>0 \leq 90^\circ$) под действием силы тяжести могут образовываться потеки.

Скорость стекания можно рассчитать по уравнениям 8.2–8.4.

Уравнения 8.2–8.4:

$$dv_x = \frac{\rho g \sin \alpha x}{\eta} dx$$

$$v_x = \int_0^h \left(\frac{\rho g \sin \alpha x}{\eta} \right) dx$$

$$v_x = \frac{\rho g \sin \alpha}{2 \eta} h^2$$

где v_x — скорость стекания;
 ρ — плотность;
 h — толщина пленки;
 dx — изменение толщины пленки;
 η — вязкость.

Отсюда скорость стекания пропорциональна квадрату толщины пленки и обратно пропорциональна вязкости.

Объем потеков можно рассчитать по уравнениям 8.5–8.8.

Уравнения 8.5–8.8:

$$\frac{dv_a}{dt} = \int_0^h x dv_x$$

$$\frac{dv_a}{dt} = \int_0^h \left(\frac{\rho g \sin \alpha}{\eta} x^2 \right) dx$$

$$\frac{v_a}{t} = \frac{\rho g \sin \alpha}{3 \eta} h^3$$

$$v_a = \frac{\rho g \sin \alpha}{3 \eta} h^3 \cdot t$$

Таким образом, с реологической точки зрения розлив материала на поверхности и его стекание на вертикальных поверхностях противоположные действия. Хотя низкая вязкость и улучшает розлив, она приводит к образованию потеков на вертикальных поверхностях, поэтому в материал вводят реологические добавки, обеспечивающие хороший розлив и, следовательно, низкую вязкость во время и сразу же после нанесения, а в дальнейшем повышение вязкости для предотвращения потеков. Реологические добавки и методы их испытания обсуждаются в *главе 4*.

8.1.3. Общие характеристики розлива

Розлив и скорость стекания в основном определяются толщиной покрытия, а также вязкостью: в уравнениях 8.4 и 8.8 толщину покрытия (h) берут в квадрате или в кубе, соответственно. Взаимосвязь между толщиной нанесенной пленки (h) и вязкостью (η) (общий розлив/растекание (ψ_∞)) описывается уравнением 8.9 [3].

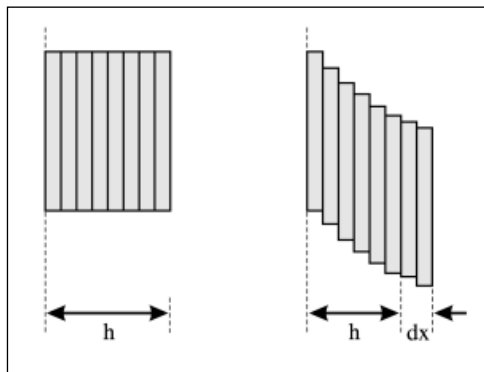


Рис. 8.2. Схема образования потеков

Уравнение 8.9:

$$\Psi_{\infty} = \int_0^{\infty} \frac{h^3}{\eta} dt,$$

где $h(t)$ — средняя толщина нанесенной пленки и $\eta(t)$ — вязкость в момент времени (t). Следовательно, оптимальный розлив достигается при более высокой толщине пленки и более низкой вязкости. Это уравнение справедливо для водорастворимого материала с ньютоновскими характеристиками без содержания растворителей [3].



Рис. 8.3. Общий розлив в зависимости от времени (схема)

«Общий розлив» (h^3/η) — это зависимость растекания пленки от времени (t). Он соответствует области под кривой текучести.

Это означает, что в определенной точке после нанесения текучесть водорастворимого материала очень высока. По мере испарения растворителя (воды) вязкость быстро повышается (при одновременном снижении толщины покрытия), и общий розлив становится все ниже и ниже [3]. Соответствующие модели расчетов можно найти в литературе.

8.1.4. Механизм действия добавок для розлива в водорастворимых материалах с соразтворителями

В водорастворимых ЛКМ часто используют добавки, улучшающие пленкообразование, или соразтворители, более летучие, чем вода, которые вводят в состав связующих в процессе производства. В результате в процессе пленкообразования возникают градиенты вязкости и поверхностного натяжения, которые не учитываются в уравнении Орчарда (уравнение 8.1), поэтому оно справедливо лишь для водорастворимых материалов без содержания растворителей и только если толщина покрытия (h) и амплитуда (a) меньше длины волны (λ).

В случае применения ЛКМ с большим количеством органических растворителей общий розлив становится функцией толщины в четвертой степени, так как из-за испарения растворителя и одновременного снижения толщины пленки вязкость повышается обратно пропорционально последней [3].

Градиент поверхностного натяжения, в частности, может улучшать или ухудшать розлив даже при нанесении материалов на горизонтальные поверхности. Овердип и др. [6] расширили теорию Орчарда и включили в свои математические модели градиенты поверхностного натяжения.

Эти модели очень точно описывают розлив (общий розлив), но предполагают, что значения градиента поверхностного натяжения в процессе сушки известны.

Уравнение 8.10:

$$\Delta \left(\frac{da}{dt} \right) = - \frac{\pi \langle h \rangle^2}{\lambda} \frac{\dot{\gamma} x y |_{y=h}}{\eta} = - \frac{\pi \langle h \rangle^2}{\eta \lambda} \left. \frac{\delta \sigma}{\delta x} \right|_{x=x_0},$$

где δ — поверхностное натяжение;

$\dot{\gamma}$ — скорость сдвига;

λ — толщина межфазной границы;

$\langle h \rangle$ — средняя толщина покрытия.

9. Восковые добавки

Энн Дрюер

Для большинства людей слово «воск» ассоциируется со свечами или с пчелами. Однако применительно к ЛКМ оно обозначает гораздо более сложное понятие. Это общий термин, используемый по отношению к добавкам на основе воска.

В течение нескольких тысяч лет воск используют для защиты поверхностей, но это не единственная его область применения. Например, воски применяют для придания поверхности определенной текстуры, структуры, изменения реологии и матирования.

В большинстве случаев восковые добавки, разрабатываемые сегодня для лакокрасочной промышленности, сочетают в себе ряд свойств, и их используют для различных целей. В этой главе описано все разнообразие восковых добавок для водорастворимых ЛКМ, а также свойства, которые они позволяют улучшить, и даны рекомендации по выбору подходящего продукта из широкого ассортимента добавок.

9.1. Воск как сырье

Воск — это общий термин, которым обозначают специфическую группу органических соединений, отличающихся следующими свойствами:

- в отличие от масел и жиров, температура плавления восков составляет минимум 40 °С. Максимальная вязкость расплава — 10 Па·с при температуре на 10 °С выше точки плавления отличает воски от пластиков и смол;
- в отличие от природных смол, воски не подвержены химическим изменениям при умеренном повышении температуры;
- с повышением температуры растворимость восков в определенных растворителях улучшается.

Специфическим свойством воска является способность к полировке при незначительном воздействии.

9.1.1. Природные воски

Природные воски встречаются в разных областях. Они не имеют определенного химического состава, являясь смесями различных компонентов в разном соотношении. Кроме того, природные воски имеют определенную окраску благодаря содержанию примесей. В последние десятилетия использование природных восков в лакокрасочной промышленности, в отличие от синтетических, несколько сократилось. Однако сейчас они вновь начинают пользоваться спросом в связи с тенденцией использования возобновляемого сырья.

9.1.1.1. Воски на основе возобновляемого сырья

Воски этого типа получают путем физической очистки; они не подвергаются химической обработке. Такие воски могут быть животного или растительного происхождения.

Цвет **пчелиного воска** (животного происхождения) может быть от бледно-желтого до темно-коричневого в зависимости от цветов, нектаром которых питаются пчелы. Воск подвергают очистке или осветлению. Он состоит в основном из сложных эфиров мирицилпальмитата, жирных кислот, небольших количеств углеводов и эфиров холестерина. Пчелиный воск мягкий — его можно размять в руке. Температура плавления составляет от 62 до 65 °С.

Карнаубский воск — пожалуй, наиболее известный растительный воск. Его получают из листьев бразильской восковой пальмы — карнаубы. Дерево вырабатывает воск для защиты листьев и ствола от высыхания. Его цвет может варьироваться от темно-коричневого до желтого в зависимости от качества. Основной об-

ластью применения высококачественного желтого карнаубского воска в лакокрасочной промышленности являются материалы для окраски консервных банок, имеющие специальное разрешение на использование в пищевой промышленности. Карнаубский воск также используют в материалах для ухода за покрытиями для пола и автомобильными покрытиями. Основными компонентами этого воска являются мирициловые эфиры церотиновой кислоты и небольшие количества кислот, спиртов и углеводов. Карнаубский воск твердый и хрупкий. Температура плавления составляет от 82 до 86 °С.

9.1.1.2. Воски на основе ископаемого сырья

Парафин — продукт дистилляции нефти, частью так называемой восковой фракции нефтяного дистиллята. Он может подвергаться дальнейшей очистке, зависящей от температуры плавления. Поэтому парафины классифицируют по температуре плавления и степени чистоты. Точки плавления отдельных фракций составляют от 52 до 64 °С. Парафины состоят из насыщенных углеводородов, имеющих линейное строение цепи (рис. 9.1). Они мутные и по природе схожи с жирами.

Микрокристаллические нефтяные воски получают из остаточных продуктов дистилляции нефти. Сначала в несколько этапов воск рафинируют, а затем его выделяют методом осаждения. Этот процесс гораздо сложнее, чем производство парафина. Так как микрокристаллические воски образуют более прочные связи с нефтью, чем парафины, они всегда содержат небольшое количество свободной нефти. Температуры плавления составляют от 50 до 90 °С. Воски этого типа имеют разветвленную структуру, в отличие от парафинов (рис. 9.2).

Микрокристаллические воски более пластичные и прочные, чем парафины, и кажутся более липкими.

Буроугольный воск экстрагируют из бурого угля при помощи подходящих растворителей. Лишь некоторые угольные месторождения содержат достаточно воска, чтобы сделать его экстракцию прибыльной. Основные месторождения находятся в Восточной Германии и Америке. Буроугольный воск в основном состоит из сложных эфиров кислот, свободных кислот и смол. Цвет может быть разным — от коричневого до черного. Температуры плавления восков американского производства составляют от 85 до 88 °С, а восков, добываемых в Германии, — от 83 до 89 °С. Буроугольные воски блестящие, твердые и хрупкие.

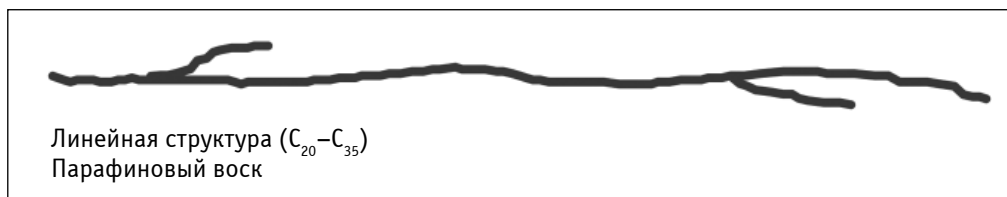


Рис. 9.1. Парафины представляют собой насыщенные углеводороды с линейным строением цепи

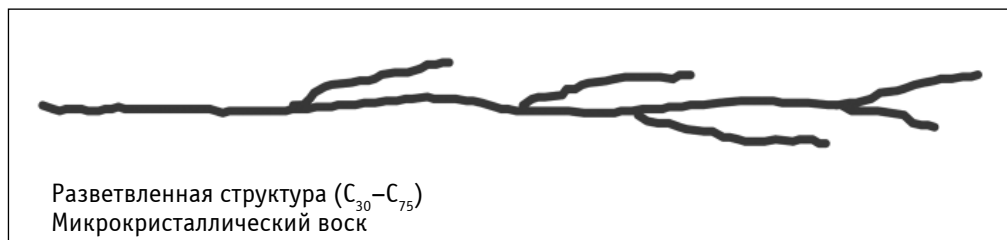


Рис. 9.2. Микрокристаллические воски имеют разветвленную структуру

10. Светостабилизаторы для водорастворимых лакокрасочных материалов

Д-р Адалберт Брэйг

10.1. Введение

Современные лакокрасочные покрытия должны выполнять не только декоративную, но и защитную функцию. Они подвергаются воздействию большого количества разнообразных факторов окружающей среды, например УФ-излучения. Поэтому срок службы таких покрытий часто существенно сокращается. Применение подходящих светостабилизаторов позволяет увеличить срок эксплуатации защитных покрытий.

В большинстве случаев для защиты покрытия от воздействия УФ-излучения используют комбинации УФ-поглотителей и акцепторов радикалов. Поглощая УФ-излучение, УФ-поглотители помогают сохранить цвет и/или защитить подложку. Акцепторы радикалов предотвращают разрушение связующего в результате фотоокисления (под действием света), обеспечивая сохранение блеска и целостности покрытия.

Ниже мы рассмотрим методы стабилизации покрытий, принцип действия и химические классы светостабилизаторов, а также области их применения и критерии отбора.

10.2. Разрушение под действием света и фотоокисления

Полный спектр электромагнитного излучения, окружающего нашу планету, простирается от космической радиации с высоким уровнем энергии и короткими длинами волн до радиоволн с низким уровнем энергии и большими длинами волн. Наибольший интерес для нас представляет диапазон УФ/видимого излучения. В соответствии со стандартом DIN 5031 эта часть спектра излучения включает следующие области:

УФ-С: диапазон длин волн 100–280 нм;

УФ-В: диапазон длин волн > 280–315 нм;

УФ-А: диапазон длин волн > 315–380 нм;

УФ-видимая: диапазон длин волн > 380–720 нм (видимый свет).

Чем короче длины волн излучения, тем выше его энергия и тем сильнее отрицательное воздействие на полимеры. К счастью, коротковолновое излучение ($\lambda < 290$ нм) в основном поглощается озоновым слоем, поэтому лишь около 6% УФ-излучения достигает поверхности Земли. Энергия этого излучения, однако, все равно достаточно высока, чтобы вызвать фотохимическое расщепление/разрушение множества ковалентных связей в полимерах. В результате наблюдаются растрескивание и уже упоминавшееся нарушение целостности покрытия.

Поглощение излучения самим полимером и/или примесями, оставшимися после его производства (например, остатками катализатора) можно считать основной причиной разрушения покрытия под действием света, поскольку только поглощенная энергия (свет) может впоследствии привести к фотохимическим реакциям. Поэтому чистые с химической точки зрения полимеры, такие как полиэтилен или РММА (полиметилметакрилат) (не поглощающие излучение диапазона 300–400 нм) считаются устойчивыми к фотохимическому воздействию, а полимеры, содержащие сегменты, поглощающие УФ-излучение, по своей природе чувствительны к его воздействию.

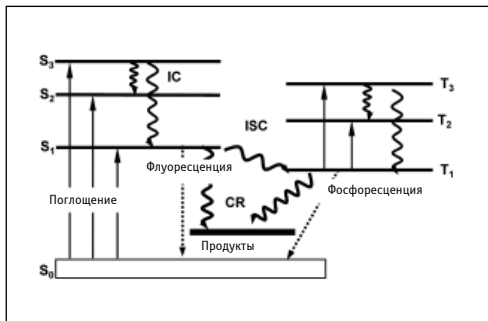


Рис. 10.1. Диаграмма Яблонского (пунктирные стрелки: деактивация под действием излучения; волнистые стрелки: деактивация без излучения; IC: внутренняя конверсия; ISC: интеркомбинационная конверсия; CR: фотохимическая реакция)

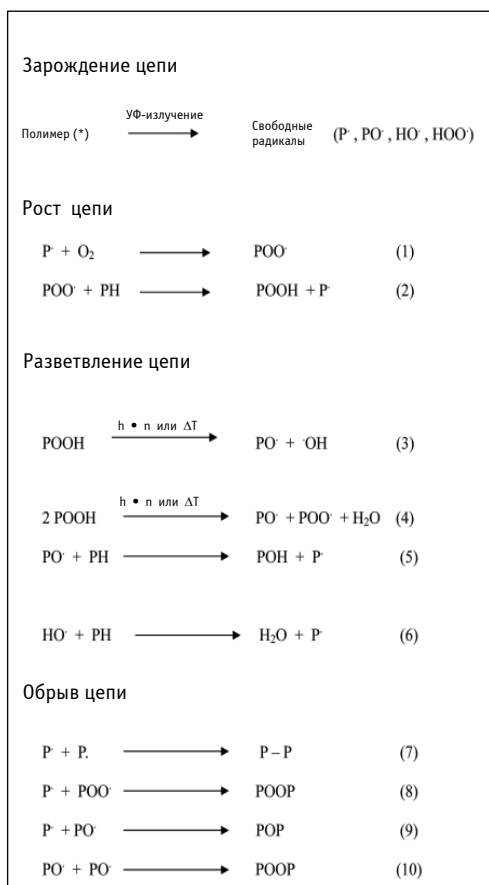


Рис. 10.2. Схема фотоокисления полимера P (*), содержащего добавки, использованные при производстве, C=O, гидроперокси-ды, остатки катализатора

На рис. 10.1 (диаграмма Яблонского) схематично представлены наиболее важные процессы.

Энергия (свет) поглощается молекулами, что приводит к переходу из основного состояния S_0 в возбужденные состояния (S_1, T_1). Различают два возбужденных состояния молекулы, синглетное S (спаренные электроны) и триплетное T (неспаренные электроны). Вероятность химической реакции в возбужденных состояниях возрастает по мере увеличения продолжительности их существования. Так как продолжительность существования возбужденного триплетного состояния T_1 больше, чем соответствующего синглетного S_1 , большинство фотохимических реакций является результатом возбужденного триплетного состояния [1].

В соответствии с диаграммой Яблонского существует несколько возможностей деактивации молекулы в возбужденном состоянии S_1 [2]: за счет фотохимической реакции, за счет испускания излучения (флуоресценции) или за счет безизлучательного перехода. В последнем случае возникает триплетное состояние T_1 , соответствующее самому нижнему энергетическому подуровню и возникающее за счет безизлучательного перехода $S_1 \Rightarrow T_1$ (интеркомбинационная конверсия). Последующее рассеяние энергии возбужденного состояния T_1 также может происходить в форме излучения энергии (фосфоресценция) или посредством фотохимических реакций.

Эти теоретические аспекты важны для понимания как процессов фотохимического разрушения полимеров, так и механизма действия УФ-поглотителей. Последний будет подробно рассматриваться ниже (см. 10.3.1.1), однако на данном этапе следует упомянуть, что процессы деактивации в случае применения УФ-поглотителей будут существенно отличаться от процессов, описанных на диаграмме Яблонского.

В случае полимеров поглощение УФ-излучения приводит к образованию свободных радикалов, которые могут реагировать с кислородом, что приводит к последующему фотохимическому разрушению. Для этого процесса характерны

цепные реакции: реакции расщепления или разветвления цепей. Отдельные реакции приведены на рис. 10.2 [3].

10.3. Возможности стабилизации полимеров

Как уже говорилось выше (см. 10.2), фотоокислительные процессы взаимосвязаны с поглощением излучения самим полимером, его функциональными группами или сегментами. Такие группы называют хромофорами Ch; при поглощении излучения они могут переходить в описанные ранее возбужденные состояния Ch*. В возбужденном состоянии могут протекать различные процессы.

Деактивация, или возвращение в основное состояние посредством флуоресценции или безизлучательной деактивации (выделение тепла). Этот процесс безвреден для полимера и не приводит к его разрушению.

Распад на радикалы и последующая реакция с полимером и/или кислородом.

Образование радикалов при отщеплении водорода от полимера.

Передача энергии (например, кислороду, приводящая к образованию синглетного кислорода 1O_2).

Хотя вышеперечисленные реакции вредны для полимера, они определяют основные возможности его стабилизации (рис. 10.3) [4–6].

Первая возможность заключается в использовании УФ-поглотителей, которые конкурируют с группами полимера в поглощении излучения и предотвращают переход в состояние Ch*. Обязательными условиями являются быстрое поглощение и превращение поглощенного излучения в тепло.

Поскольку (по определению) УФ-поглотители не могут поглощать излучение на самой поверхности полимерного покрытия (см. 10.3.1), в одиночку они не могут полностью предотвратить переход в Ch*. Второй возможностью стабилизации является использование специальных добавок, которые гасят возбужденное состояние. К ним относятся, например, соединения никеля, однако эти материалы не находят широкого применения в лакокрасочной промышленности. Это в основном обусловлено их токсичностью и характерным цветом.

Если радикалы уже образовались, их могут деактивировать так называемые акцепторы радикалов, что предотвращает последующие реакции, разрушающие полимер.

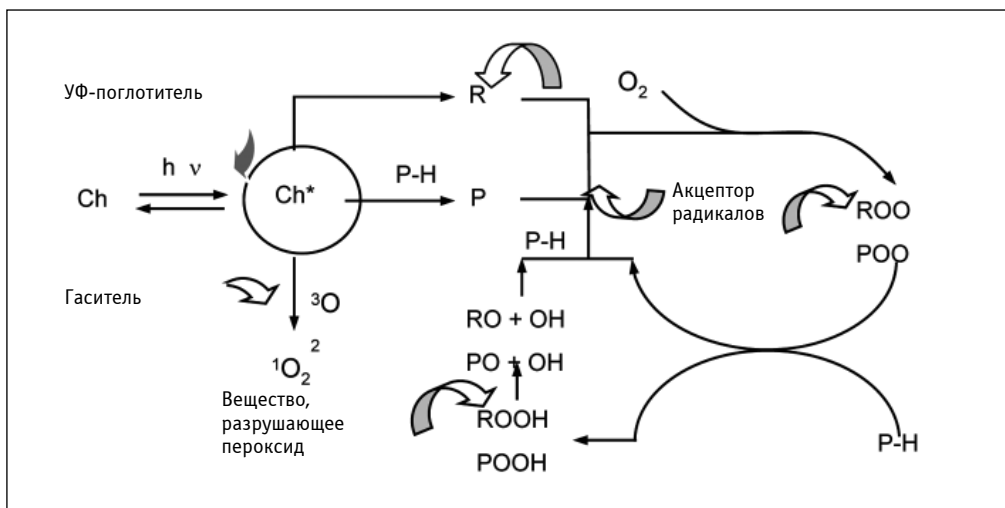


Рис. 10.3. Фотоокислительное разрушение полимеров и возможности их стабилизации (схема)

Ch: хромофор; P: полимер.

11. Биостабилизаторы лакокрасочных материалов и покрытий

Д-р Роман Граббе

11.1. Экологически безопасная и эффективная биостабилизация

Введение

Сегодня большинство растворителей, ранее использовавшихся в технических продуктах, заменяют водой, которая часто обеспечивает идеальные условия для размножения микроорганизмов (рис. 11.1).

Для контроля роста микроорганизмов необходимо использовать противомикробные вещества (консерванты) [1]. Существует две крупные области применения консервантов (табл. 11.1):

– **биостабилизация ЛКМ (в таре)**: защита водорастворимых ЛКМ от микробного поражения;

– **биостабилизация покрытий**: защита отвержденных покрытий от разрушения под воздействием микроорганизмов.

Концентрацию добавки выбирают либо опытным путем, либо экспериментальными методами, подвергая продукт воздействию определенного набора микроорганизмов. Цель заключается в определении концентрации добавки, предотвращающей их рост. Проблемы, возникающие на практике в случае снижения эффективности биостабилизации, проявляются в ухудшении качества или эксплуатационных свойств продукта (*см. далее*). При этом за короткое время зараженный продукт может подвергнуться столь серьезным изменениям, что это ошибочно может быть интерпретировано как результат интенсивного воздействия микробов. Однако метаболическая активность даже относительно небольшого количества микробов мо-

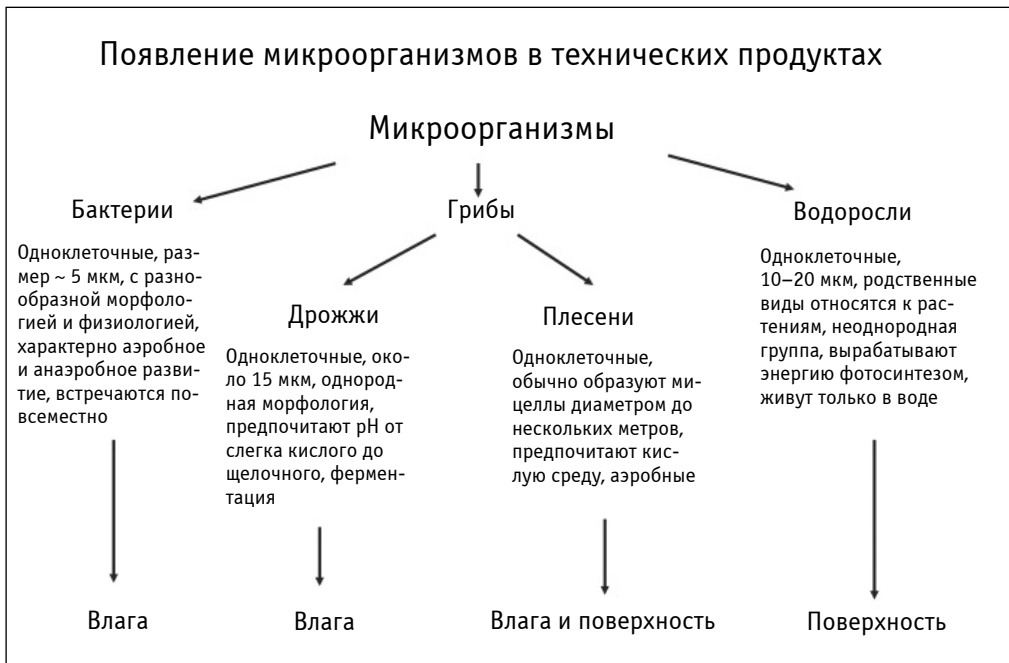


Рис. 11.1. Группы микроорганизмов

жет очень сильно изменить продукт. Типичные изменения, возникающие в результате метаболизма микроорганизмов, включают:

- изменение величины pH;
- изменение вязкости;
- возникновение запаха;
- изменение цвета;
- расслаивание;
- явное обрастание поверхности;
- образование газов.

В любом из этих случаев продукт портится, и его уже нельзя использовать по назначению. Основная причина заключается в неправильном выборе добавки или ее концентрации; в обоих случаях развитие микроорганизмов не сдерживается, что приводит к дополнительным затратам. Затраты могут быть связаны с необходимостью использования дополнительных консервантов, утилизации испорченного продукта, проведения ремонта, а также с потерей имиджа торговой марки и репутации.

В некоторых случаях, например при заражении косметической продукции, риск инфекции в результате ее использования потребителем не менее важен, чем убытки производителя. Однако речь в данной главе пойдет не о последствиях недостаточно эффективной стабилизации, а о правильном подборе подходящей добавки и многочисленных факторах, обуславливающих выбор. Мы также поговорим о том, почему в некоторых случаях биостабилизатор может считаться недостаточно эффективным: как правило, дело не в самой добавке, а во влиянии конкретных условий, определяемых рецептурой, приводящих к снижению эффективности и ухудшению биозащиты. Следует подчеркнуть, что в контексте глобального энергосбережения проблема потери производственных ресурсов (энергии, рабочей силы, затрат на упаковку, транспортировку, утилизацию) в результате порчи продукта приобретает все большую и большую важность, что обуславливает необходимость проведения строгого анализа рентабельности.

Чтобы производство было рентабельным, производитель должен использовать биостабилизатор, характеризующийся высокой эффективностью и включающий относительно дешевые активные ингредиенты. В соответствии с требованиями законодательства и потребителей консервант также не должен представлять опасности для людей или оказывать отрицательное воздействие на окружающую среду. Удовлетворить все эти требования на практике часто бывает сложно, поэтому производителю приходится искать компромисс между решающими факторами:

- широкий спектр действия;
- высокая эффективность и пониженная токсичность для человека;
- нелетучесть;
- инертность по отношению к другим компонентам рецептуры;
- устойчивость к воздействию химических и физических факторов;
- отсутствие хлорфенолов;
- отсутствие тяжелых металлов;
- отсутствие формальдегида;
- отсутствие органических галогенных соединений (АОХ);
- безопасность для окружающей среды, отсутствие накопления в экосистеме;
- высокая экономичность.

Таблица 11.1. Области применения биостабилизаторов

Биостабилизация ЛКМ в таре	Биостабилизация покрытий
Дисперсии	Краски
Краски	Штукатурки
Суспензии	Лаки, глазури
Бумага	Краски для крыш
Жидкости для металлообработки	Герметики
Буферные растворы	
Моющие средства	

11.2. Биостабилизация лакокрасочных материалов

11.2.1. Типы активных ингредиентов

Консерванты для защиты ЛКМ в таре вводят в процессе их производства для предотвращения микробного поражения во время хранения. Выбор активных ингредиентов в значительной степени зависит от области применения и действующего или готовящегося вступить в силу национального или регионального законодательства, касающегося применения конкретной продукции. Особенно важно, чтобы используемые консерванты обладали достаточно высокой растворимостью в воде и находились преимущественно в водной фазе продукта, где и размножаются микробы.

По механизму действия биоциды подразделяют на две основные группы. К первой группе относятся электрофильные молекулы, проникающие сквозь клеточную мембрану и действующие внутри нее. Основной эффект заключается в повреждении генетического аппарата (деоксирибонуклеиновая кислота, ДНК) и ингибировании выработки жизненно важных для энергического обмена ферментов дыхательной цепи в прокариотных и эукариотных клетках (рис. 11.2, 11.3). Типичными электрофильными активными ингредиентами являются изотиазолины, формальдегид и доноры формальдегида и соединения брома, такие как бромнитропропандиол (бронопол) и дибромнитропропионамид (DBNPA). Активные вещества второй группы взаимодействуют с клеточной мембраной, нарушая ее целостность, что приводит к быстрому вытеканию содержимого клетки. В результате клетка теряет электрохимический потенциал, играющий важную роль в выработке энергии, и умирает [2]. Типичными веществами второй группы являются спирты, слаболипофильные кислоты и четвертичные соединения аммония (Quarts). Поскольку этот механизм может протекать очень быстро, спирты и Quarts находят широкое применение в области дезинфекции, где важна быстрота действия.

В последние 30 лет изотиазолины стали классическими активными ингредиентами консервантов. Хотя во многих областях применялся бензизотиазолинон (БИТ), в последние двадцать лет XX в. наиболее широкое распространение получила смесь хлорметилизотиазолинона (СИТ) и метилизотиазолинона (МИТ) в соотношении 3:1 благодаря широкому спектру и скорости действия. В те годы продукты содержали от 20 до 30 промилле смеси этих активных ингредиентов. При такой концентрации



Рис. 11.2. Основные активные ингредиенты биостабилизаторов лакокрасочных материалов