

К вопросу об отверждении водно-дисперсионных лакокрасочных материалов

Ю.И. Цой^{1а}, А.К. Блинов^{2б}, В.Ю. Поликарпов^{1с}

¹Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова, пер. Институтский 5, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургская государственная художественно-промышленная академия им. А.Л. Штиглица, пер. Соляной 13, Санкт-Петербург, Россия

^аtsoi-yuriy@yandex.ru, ^бkdm@ghpa.ru, ^сmrpe4en@gmail.com

^а<https://orcid.org/0000-0002-7906-9662>,

^б<https://orcid.org/0000-0001-8957-4593>,

^с<https://orcid.org/0000-0003-3029-9181>

Статья поступила 10.03.2019, принята 14.04.2019

Приведены результаты исследований кинетики сушки водно-дисперсионных лакокрасочных материалов, широко применяемых при защитно-декоративной отделке различных изделий из древесины. Для изучения кинетики процесса высыхания водно-дисперсионных латексов была использована теоретическая модель десорбции с поверхности жидкости [14–20]. Физическое объяснение модели основано на аналогии процесса испарения с поверхности жидкости с вылетом молекул с поверхности твердого тела. Оба процесса связаны с наличием ближнего порядка в расположении молекул в веществе, что определяет работу выхода для испаряющихся молекул. Из физической модели процесса испарения получена теоретическая зависимость массы летучей части от температуры и времени испарения. Для подтверждения теоретических предположений авторами были проведены исследования по изучению кинетики сушки водно-дисперсионных латексов. Как показали эксперименты, при нанесении на основу (шпон ясеня и дуба) второго слоя латекса интенсивность испарения несколько увеличивается, а именно для первого нанесения лака получены значения летучести $K \approx 0,01–0,05$ г/мин, для второго слоя лака $K \approx 0,03–0,06$ г/мин при температуре $T = 20$ °С. При изменении температуры до 40 °С показатель летучести увеличивается: при первом нанесении лака $K \approx 0,06$ г/мин, для второго слоя лака $K \approx 0,06–0,12$ г/мин. Повышение коэффициента летучести при формировании второго слоя покрытия на древесной подложке объясняется тем, что на первом этапе преобладает диффузионная составляющая, а на втором этапе превалирует испаряющая составляющая летучих компонентов лака с поверхности древесины. На основе экспериментальных данных были вычислены также теплота испарения и энергия активации водно-дисперсионного латекса. Для этого использовали два значения коэффициента летучести k_1 и k_2 , соответствующие двум различным температурам T_1 и T_2 . Исследования по кинетике сушки проводили с лакокрасочным материалом на акриловой основе при формировании покрытий на древесине сосны и дуба. Энергию активации определяли при температуре $T_1 = 40$ °С и $T_2 = 60$ °С по формуле $Ea = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$, где k_1 и k_2 — константы скоростей при T_1 и T_2 . Как показали расчеты, энергия активации составляет 1,6–4,5 ккал/моль в зависимости от марки лака.

Ключевые слова: кинетика сушки; порода древесины; водно-дисперсионные лакокрасочные материалы; константа скорости реакции; теплота испарения; энергия активации.

On the issue of the curing of water-dispersion paints

Yu.I. Tsoy^{1а}, A.K. Blinov^{2б}, V.Yu. Polikarpov^{1с}

¹St. Petersburg State Forest Technical University under name of S.M. Kirov; 5, Institutsky Per., St. Petersburg, Russia

²St. Petersburg State Academy of Art and Industry under name of A.L. Stieglitz; 13, Solyanoy Per., St. Petersburg, Russia

^аtsoi-yuriy@yandex.ru, ^бkdm@ghpa.ru, ^сmrpe4en@gmail.com

^а<https://orcid.org/0000-0002-7906-9662>,

^б<https://orcid.org/0000-0001-8957-4593>,

^с<https://orcid.org/0000-0003-3029-9181>

Received 10.03.2019, accepted 14.04.2019

The results of studies of the kinetics of drying water-dispersion paints and varnishes, widely used in the protective and decorative finishing of various wood products, are presented. To study the kinetics of the drying process of water dispersion latexes, a theoretical model of desorption from the surface of a liquid was used. The physical explanation of the model is based on the analogy of the process of evaporation from the surface of a liquid with the emission of molecules from the surface of a solid. Both processes are associated with the presence of a short-range order in the arrangement of molecules in a substance, which determines the work function for evaporating molecules. From the physical model of the evaporation process, the theoretical dependence of the volatile mass on the tempera-

ture and evaporation time was obtained. To confirm the theoretical background, the authors conducted studies on the kinetics of drying water-dispersion latexes. Experiments have shown that when the second layer of latex is applied to the substrate (ash veneer and oak), the evaporation rate slightly increases, namely, for the first varnish application, the volatility values $K \approx 0.01\text{--}0.05$ g / min are obtained; for the second varnish layer, $K \approx 0.03\text{--}0.06$ g / min at temperature $T = 20$ °C. When the temperature changes to 40 °C, the volatility index increases: at the first application of lacquer, $K \approx 0.06$ g / min, for the second lacquer layer, $K \approx 0.06\text{--}0.12$ g / min. The increase in the volatility coefficient during the formation of the second coating layer on the wood substrate is explained by the fact that at the first stage the diffusion component prevails, and at the second stage the evaporating component of the volatile components of the varnish from the wood surface prevails. Based on the experimental data, the heat of evaporation and the activation energy of the aqueous dispersion latex were also calculated. For this purpose, two values of the volatility coefficient k_1 and k_2 were used, corresponding to two different temperatures T_1 and T_2 . Studies on the kinetics of drying were carried out with acrylic-based paints and varnishes in the formation of coatings on pine and oak wood. The activation energy was determined at a temperature $T_1 = 40$ °C and $T_2 = 60$ °C using the formula $Ea = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$, where k_1 and k_2 are the rate constants at T_1 and T_2 . As calculations have shown, the activation energy is about 1,6–4,5 kcal/mol.

Keywords: kinetics of drying; wood species; water-dispersion paint and varnish materials; rate constant of reaction; evaporation heat; activation energy.

Введение

Исследование кинетики отверждения лакокрасочных материалов имеет очень большое значение, так как она определяет весь технологический процесс изготовления изделий, а также их долговечность при эксплуатации. Как известно, скорость и характер химических превращений высокомолекулярных структур тесно связаны с химическими и кинетическими факторами, относящимися к молекулярной структуре компонентов покрытия, их функциональности, природе и т. д. Повышение активности подложек, лаков и красок происходит в результате усиления адсорбционных и химических процессов, которые обуславливают более прочное адгезионное взаимодействие. За последнее время были расширены понятия критического поверхностного натяжения, поверхностной энергии твердых тел, адгезионного взаимодействия, усовершенствованы методы исследований поверхностных характеристик подложек и покрытий [1–12]. Изучение физико-химических процессов, протекающих в лакокрасочном покрытии в процессе его формирования, в сочетании с другими методами исследования позволит получить более полную картину формирования защитно-декоративного покрытия при отделке древесины.

Состояние вопроса. Процесс пленкообразования из лаков и красок, а также скорость формирования лакокрасочного покрытия зависят от ряда факторов: наибольшее влияние на скорость высыхания лакокрасочной пленки оказывают физико-химические свойства лака, температурные условия формирования покрытия, влажность, грунтовочный состав, на который нанесен лак, и т. д. [13].

Как показывает практика, конвективная сушка с точки зрения обеспечения скорости процесса отверждения лакокрасочных материалов и качества покрытий может с успехом конкурировать с другими способами сушки.

При конвективном способе нагревание слоя лакокрасочного материала и изделия осуществляется за счет передачи теплоты от окружающего воздуха или топочных газов.

Теплота передается поверхности, постепенно распространяясь вглубь пленки, поэтому затвердевание покрытия происходит также с поверхности раздела «пленка – газовая среда».

Такой способ отверждения не является оптимальным. При использовании жидких красок образующийся на поверхности слой более высохшего материала замедляет диффузию и отвод растворителя из глубинных слоев пленки; в случае порошковых красок оплавленный с поверхности слой полимера затрудняет выход воздуха из остальной части покрытия.

Из-за низкой теплопроводности газов (для воздуха при 100 °C $\lambda \approx 0.028$ Вт/м·°C, т. е. в тысячи раз меньше, чем у металлов) в конвективной передаче теплоты покрытию принимают участие только слои, непосредственно контактирующие с изделием. Для улучшения теплопередачи используют перемешивание нагретых газов. Это вызывает дополнительную затрату энергии, т. е. конвективный способ отверждения малоэффективен и достаточно энергоемок. Однако его широко применение объясняется рядом достоинств: универсальностью (пригоден для отверждения любых лакокрасочных материалов, нанесенных на различные подложки), мягкостью и равномерностью нагрева (можно нагревать изделия разной степени сложности), простотой конструкции и легкостью эксплуатации сушильных установок.

С теплотехнической точки зрения в процессе отверждения (сушки) можно выделить три стадии.

Стадия I (подъем температуры) характеризуется наличием температурного градиента в пленке $\Delta t = t_c - t_p$, который тем больше, чем выше температура в сушилке t_c и ниже — нагреваемого изделия (подложки) t_p . Большой перепад температур приводит к неравномерному протеканию процесса отверждения: в верхней части пленки возможны деструктивные процессы, тогда как у подложки процесс может быть полностью не завершен.

Стадия I при конвективном способе нагрева обычно длительна и во многом определяет общее время отверждения покрытия; τ_1 зависит от массы и теплофизических параметров материалов покрытия и изделия и скорости подвода к ним температуры. Ориентировочно время τ_1 (мин), необходимое для выравнивания t_p и t_c , находят как утроенное произведение толщины нагреваемого изделия δ (мм), т. е. $\tau_1 \approx 3 \cdot \delta$.

Продолжительность стадии II (собственно сушки) зависит от скорости протекания процессов в пленке и является функцией температуры (рис. 1).

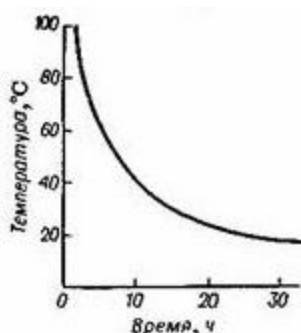


Рис. 1. Зависимость продолжительности отверждения лаковых покрытий от температуры

Стадия III (охлаждение покрытия) может быть проведена как в пределах сушильной установки, так и вне ее.

Цель работы. Исследование кинетики отверждения водно-дисперсионных лакокрасочных материалов при конвективном способе сушки с целью получения высококачественных защитно-декоративных покрытий изделий из древесины.

Методика проведения работы. Исследования по кинетике отверждения лакокрасочных материалов были проведены в продолжение работ, выполненных в [14–20].

Для изучения кинетики процесса высыхания водно-дисперсионных латексов была использована теоретическая модель десорбции с поверхности жидкости. Физическое объяснение модели основано на аналогии процесса испарения с поверхности жидкости с вылетом молекул с поверхности твердого тела. Оба процесса связаны с наличием ближнего порядка в расположении молекул в веществе, что определяет работу выхода для испаряющихся молекул. Из физической модели процесса испарения получена теоретическая зависимость массы летучей части от температуры и времени испарения (1):

$$M(t, T) = M \exp\left(-\frac{T_{\text{хар}}}{T}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{t_{\text{хар}}}\right)\right), \quad (1)$$

где t — время; T — температура; M , $t_{\text{хар}}$, $T_{\text{хар}}$ — параметры модели.

Зависимость интенсивности испарения от времени при определенной температуре задается формулой (2):

$$Y(t, T) = \frac{M}{t_{\text{хар}}} \exp\left(-\frac{T_{\text{хар}}}{T}\right) \exp\left(-\frac{t}{t_{\text{хар}}}\right); \quad (2)$$

Коэффициент летучести K — интенсивность испарения в начальный момент времени ($\partial/\text{мин}$) не зависит от толщины слоя лака на основе, но зависит от температуры среды (3):

$$K = \frac{M}{t_{\text{хар}}} \exp\left(-\frac{T_{\text{хар}}}{T}\right). \quad (3)$$

Результаты экспериментов и их анализ. Для подтверждения теоретических предпосылок нами были проведены исследования по изучению кинетики сушки водно-дисперсионных латексов. Как показали эксперименты, при нанесении на основу (шпон дуба и ясеня) второго слоя латекса интенсивность испарения несколько увеличивается, а именно для первого нанесения лака получили значения летучести $K \approx 0,01–0,05$ г/мин, для второго слоя лака $K \approx 0,03–0,06$ г/мин при температуре $T = 20$ °С. При изменении температуры до 40 °С показатель летучести увеличивается: при первом нанесении лака $K \approx 0,06$ г/мин, для второго слоя лака показатель летучести составляет $K \approx 0,06–0,12$ г/мин (рис. 2–5).

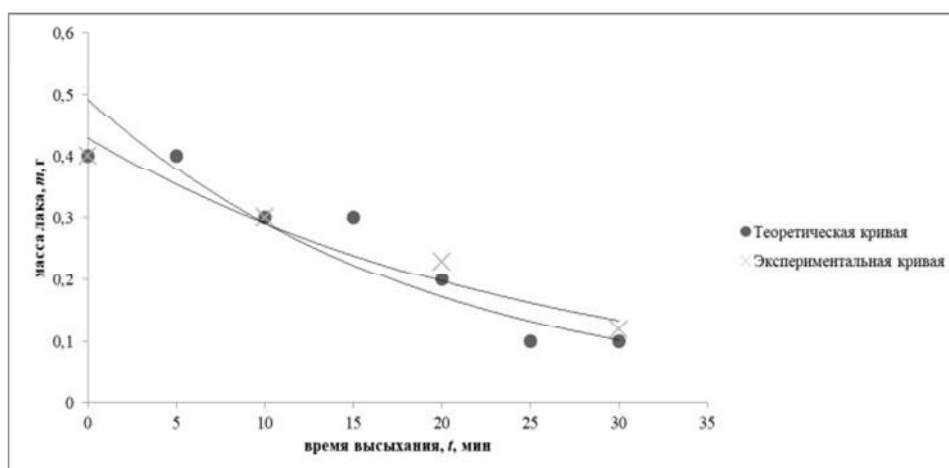


Рис. 2. Изменение количества сухого остатка латекса (температура $T = 20$ °С, плотность нанесения $g = 80$ г/м² на шпон дуба, один слой)

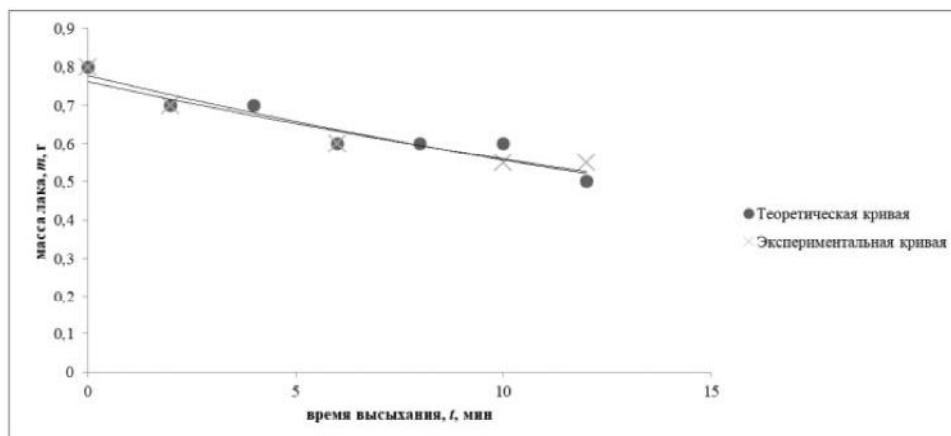


Рис. 3. Изменение количества сухого остатка латекса (температура $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, плотность нанесения $g = 100\text{ г/м}^2$ на шпон ясеня, один слой)

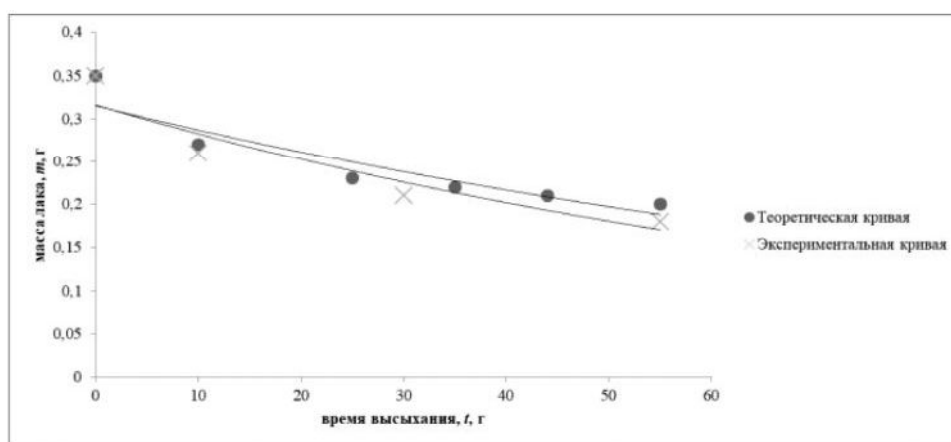


Рис. 4. Изменение количества сухого остатка водорастворимого лака (температура $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (дуб), водно-дисперсионный лакокрасочный материал (ВДЛКМ), два слоя), плотность нанесения 80 г/м^2

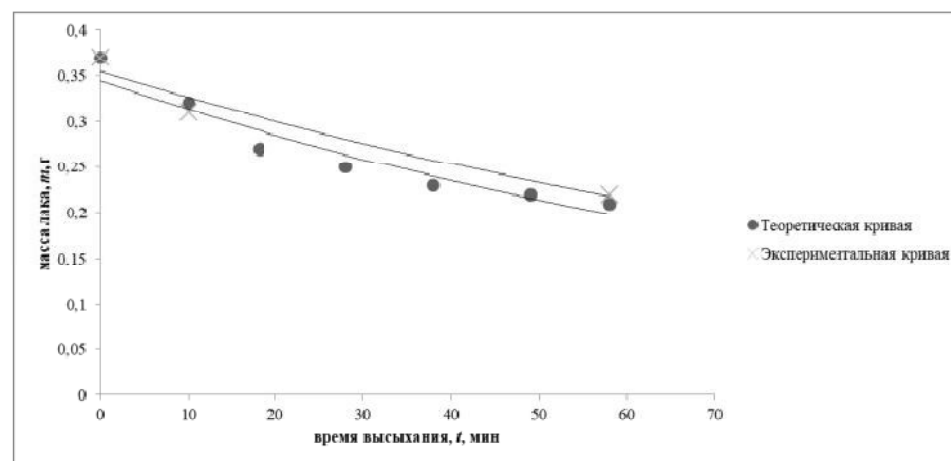


Рис. 5. Изменение количества сухого остатка водорастворимого лака (температура $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ясень), ВДЛКМ, два слоя), плотность нанесения 100 г/м^2

Повышение коэффициента летучести при формировании второго слоя покрытия на древесной подложке объясняется тем, что на первом этапе преобладает диффузионная составляющая, а на втором этапе преобладает испаряющая составляющая летучих компонентов лака с поверхности древесины. На основе экспериментальных данных были вычислены теплота испарения и энергия активации водорастворимого лака

ВДЛКМ. Для этого использовали два значения коэффициента летучести K_1 и K_2 (формулы (4) и (5)), соответствующие двум различным температурам: $T_1 = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $T_2 = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$:

$$K_1 = \frac{M}{t_{\text{хар}}} \exp\left(-\frac{T_{\text{хар}}}{T_1}\right), \quad (4)$$

$$K_2 = \frac{M}{t_{\text{хар}}} \exp\left(-\frac{T_{\text{хар}}}{T_2}\right). \quad (5)$$

Решая систему уравнений, определяем характеристическую температуру для рассматриваемого латекса (формулы (6) – (8)):

$$\frac{K_1}{K_2} = \exp\left(T_{\text{хар}}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right), \quad (6)$$

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = T_{\text{хар}}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right), \quad (7)$$

$$T_{\text{хар}} = \frac{\ln \frac{K_2}{K_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}. \quad (8)$$

Зная характеристическую температуру $T_{\text{хар}}$, можно определить теплоту испарения по формуле (9):

$$L = R * T_{\text{хар}}, \quad (9)$$

где $R = 8,31$ Дж/(град×моль) — универсальная газовая постоянная.

Для определения энергии активации по формуле (10) использовали число Авогадро: $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹:

$$E_A = \frac{L}{N_A}. \quad (10)$$

Исследования по кинетике сушки проводили также с лакокрасочным материалом на акриловой основе при формировании покрытий на древесине сосны и дуба (рис. 6–8).

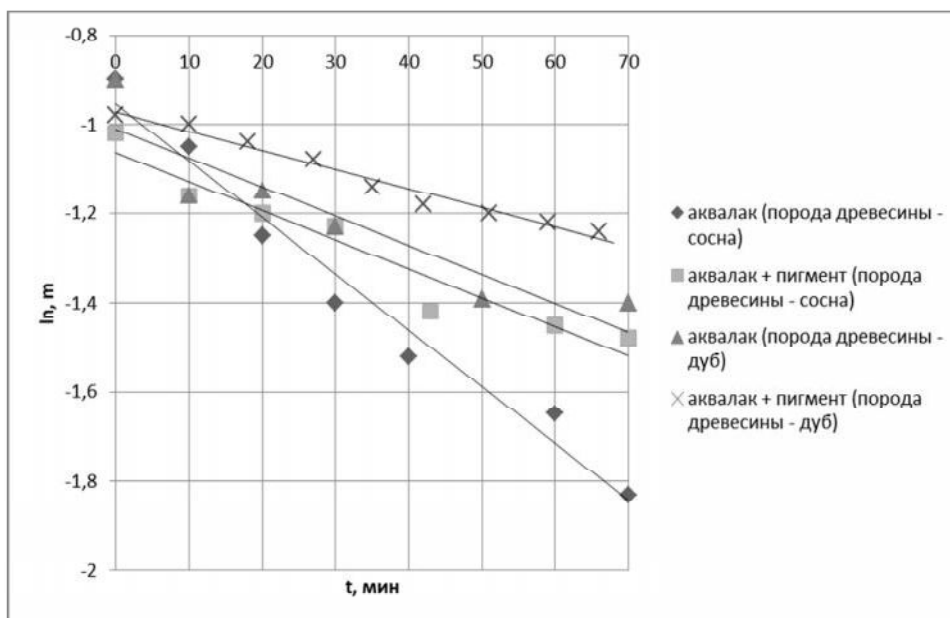


Рис. 6. Кинетические кривые сушки лакокрасочных материалов (ЛКМ)

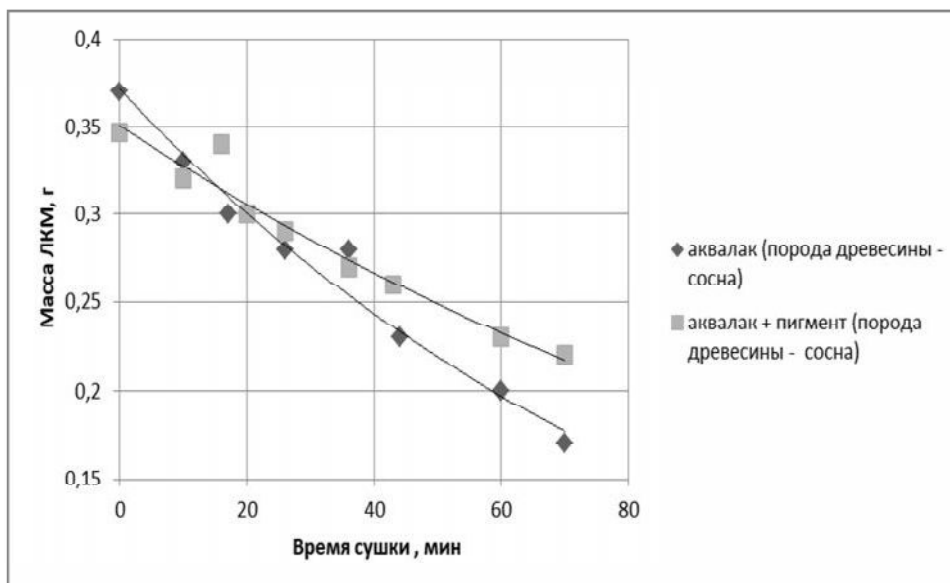


Рис. 7. Кинетика сушки лака на подложке из сосны

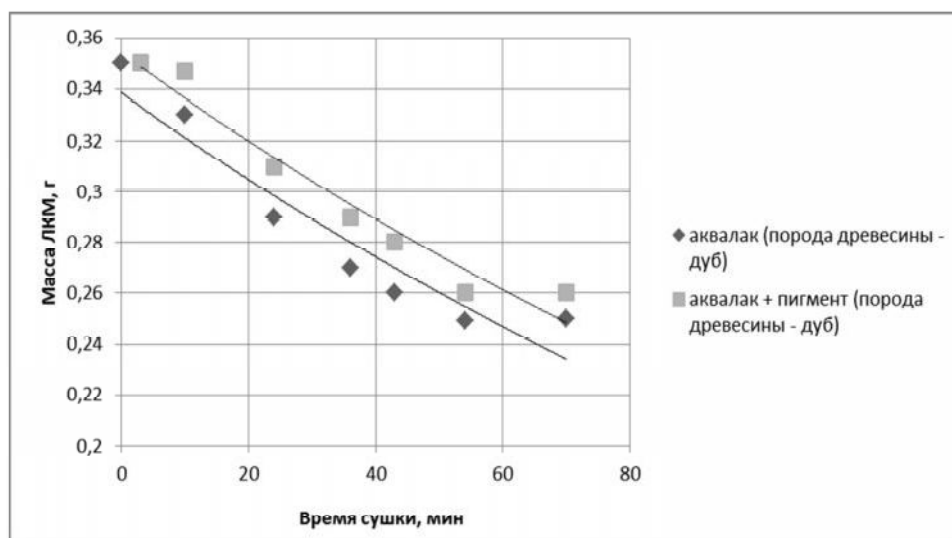


Рис. 8. Кинетика сушки лака на подложке из дуба

Энергия активации, определенная при температуре $T_1 = 40\text{ }^\circ\text{C}$ и $T_2 = 60\text{ }^\circ\text{C}$ по формуле (10), составила 1,6–4,5 ккал/моль, в зависимости от марки лака. Вычисленные значения теплоты испарения и энергии активации приведены в таблице 1.

Таблица 1

Теплота испарения и энергия активации лаков

Вид лака	Теплота испарения, кДж/моль	Энергия активации, эВ
Эколак (водно-дисперсный)	18,8	0,19
Аквалак (водорастворимый)	16,2	0,17
Пуроляйт	6,7	0,07

Заключение

1. Изучена кинетика отверждения водно-дисперсионных и водорастворимых лаков и красок, что позволяет получить более полную картину формирования защитно-декоративного покрытия при отделке древесины и древесных материалов.

2. Проведенные исследования показали, что физико-химическая природа отверждения водно-дисперсионных и водорастворимых лакокрасочных композиций аналогична процессу отверждения органорастворимых составов и отличается величиной энергии активации и теплоты испарения.

3. Исследование кинетики отверждения лакокрасочных материалов имеет очень большое значение, так как определяет весь технологический процесс изготовления изделий, а также их долговечность при дальнейшей эксплуатации.

Литература

1. Толмачев И.А., Верхованцев В.В. Новые воднодисперсионные краски. Л.: Химия, 1979. 200 с.
2. Верхованцев В.В. Развитие производства воднодисперсионных красок // Лакокрасочные материалы и их применение. 1984. № 6. С. 8-12.

3. Wu S. Адгезия полимеров. Marcel: Dekker, 630 с.
4. Wu S. Поверхностное натяжение твердых тел: понятие критического поверхностного натяжения // Адгезия и адсорбция полимеров. N.Y. Пленум пресс, 1980. Т. 12. С. 53-67.
5. Good R.I. Межмолекулярные и межатомные силы // Трактат о адгезии и клеях. N.Y. Марсель Деккер, 1967. Т. 1. С. 9-68.
6. Hunstberge I.R. Механизм адгезии // Трактат о адгезии и клеях. N.Y: Марсель: Деккер, 1967. Т. 1. С. 119-453.
7. Lieng-Huang Lee. Фотоакустическая спектроскопия для исследования адгезии и адсорбции красителей и полимеров // Адгезия и адсорбция полимеров. N.Y. Пленум пресс. 1980. Т. 12. С. 87-103.
8. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы. Наука и технология: пер. с англ. М.: Мир, 1991. 484 с.
9. Вакула В.Л., Притыкин Л.М. Физическая химия адгезии полимеров. М.: Химия, 1984. 224 с.
10. Fowkes F.M. Граничные донорно-акцепторные взаимодействия // Адгезия и адсорбция полимеров. N.Y. Пленум пресс, 1980. Т. 12. С. 43-53.
11. Bondi A., Simkin D.I. Теплота парообразования водородно-связанных веществ // A.I.Ch.E. Journal. 1957. Т. 3, № 4. С. 473-479.
12. Blancs R.F., Prausnitz J.M. Термодинамика полимерных растворов в полярных и неполярных системах // I ос EC Fundamentals. 1964. Т. 3, № 1. С. 1-8.
13. Казакова Е.Е., Скороходова О.Н. Водно-дисперсионные акриловые лакокрасочные материалы строительного назначения. М.: Пейнт-Медиа, 2009. 136 с.
14. Герасюта С.М., Яковлев Ю.А. Молекулярно-кинетическая теория испарения лакокрасочных материалов // Станки и инструменты д/о производств // Межвуз. сб. науч. тр. СПб., 1997. С. 136-141.
15. Герасюта С.М., Яковлев Ю.А. Определение летучести и активности компонент лакокрасочных материалов // Станки и инструменты д/о производств // Межвуз. сб. науч. тр. СПб., 1997. С. 141-146.
16. Герасюта С.М., Яковлев Ю.А. Процесс испарения растворителей с окрашенных поверхностей // Технология и оборудование д/о производств // Межвуз. сб. науч. тр. СПб., 1997. С. 95-101.
17. Онегин В.И., Герасюта С.М., Цой Ю.И. Разработка методики получения водорастворимых лаков // Слагаемые успеха мебельного рынка: дизайн, технология и маркетинг: тез. докл. науч.-технической конф. СПб., 1998. 9 с.

18. Цой Ю.И. К вопросу о стабильности лакокрасочных материалов для защитно-декоративной отделки древесины // Изв. СПбЛТА. 2016. Вып. 215. С. 244-254.

19. Цой Ю.И. Совершенствование технологии отделки изделий из древесины на основе воднодисперсионных лакокрасочных составов: дис. ... д-ра техн. наук. СПб., 2002. 413 с.

20. Цой Ю.И. Воднодисперсионные лакокрасочные материалы для прозрачной отделки древесины // Леса России. Политика, промышленность, наука, образование. СПб., 2018. Т. 2. 347 с.

References

1. Tolmachev I.A., Verholantsev V.V. New water dispersion paints. L.: Chemistry, 1979, 200 p.

2. Verholantsev V. V. Development of production of water-dispersion paints // Paints and Varnishes and their application. 1984. № 6. P. 8-12.

3. Wu S. Polymer interface and adhesion. N.Y.: Marcel Dekker, 1982, 630 p.

4. Wu S. Surface tension of solids: generalisation and reinter- peration of critical surface tension // Adhesion and adsorption of polymers. N.Y. Plenum Press. 1980. V. 12 P. 53-67.

5. Good R.I. Intermolecular and interatomic forces // Treatise on adhesion and adhesives. N.Y. Marcel Dekker. 1967. V. 1. P. 9-68.

6. Hunstberger I.R. The mechanisms of adhesion// Treatise on adhesion and adhesives. N.Y. Marcel Dekker. 1967. V. 1. P. 119-453.

7. Lieng-Huang Lee. Photoacoustic spectroscopy for the study of adhesion and adsorption of dyes and polymer // Adhesion and adsorption of polymers. N.Y.: Plenum Press. 1980. V. 12. P. 87-103.

8. Kinlock E. Adhesion and adhesives. Science and technology. Per. with English. M.: Mir, 1991, 484 p.

9. Vakula V.L., Pritykin L. M. Physical chemistry of adhesion of polymers. M.: Chemistry, 1984, 224 p.

10. Fowkes F.M. Donor-acceptor interactions at interfaces// Adhesion and adsorption of polymers. N.Y. Plenum Press. 1980. V. 12. P. 43-53.

11. Bondi A., Simkin D.I. Heats of vaporisation of hydrogen-bonded substances // A. I. Ch. E. Journal. 1957. V. 3 № 4. P. 473-479.

12. Blancs R.F., Prausnitz J.M. Thermodynamics of polymer solubility in polar and non polar systems // I oc EC Fundamentals. 1964. V. 3. № 1. P. 1-8.

13. Kazakova E.E., Skorokhodova O.N. Water-dispersion acrylic paints for construction purposes. M.: publishing house of Paint Media, 136 p.

14. Gerasyuta S.M., Yakovlev Y.A. Molecular-kinetic theory of evaporation coating materials // Machines and tools d/o industries. University collection of scientific. Tr. SPb. LTA. 1997. P. 136-141.

15. Gerasyuta S.M., Yakovlev Y.A. Determination of fugacity and activity component coating materials // Machines and tools d/o industries. University collection of scientific. Tr. SPb. LTA. 1997. P. 141-146.

16. Gerasyuta S.M., Yakovlev Yu.A. the process of evaporation of solvents from painted surfaces // Technology and equipment d/o productions. University collection of scientific. Tr. SPb. LTA. 1997. P. 95-101.

17. Onegin V.I., Gerasyuta S.M., Tsoi, Y.I. and others to Develop methods of obtaining water-soluble varnishes // Abstracts of the STC " Success factors of the furniture market: design, technology and marketing." SPb. 1998. 9 p.

18. Tsoi, Y.I. To the question of stability of coating materials for protective and decorative wood trim // WPI Spbgltu. 2016. V. 215. P. 244-254. (972).

19. Tsoi, Y.I. Improvement of finishing technology of wood products based on waterborne paint formulations: dis... d-ra tekhn. sciences'. SPb., 2002. 413 p.

20. Tsoi Y.I. Water-dispersive paint and varnish materials for transparent wood finishing // Forest of Russia. Politics, industry, science, education. V. 2. SPb.: SPbgltu, 2018. 347 p.