###### УДК 667.621.6

**БИОЦИДНЫЕ СОСТАВЫ ДЛЯ ДЕРЕВА НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ВИНИЛИРОВАННЫХ АЛКИДОВ**

**А.С. Дринберг, Т.Э. Выжлецова**

*Разработаны экологически полноценные пропиточные составы для древесины на основе винилированных алкидных олигомеров обладающие хорошими защитными и биоцидными свойствами.*

***Ключевые слова****: водная дисперсия, винилированный алкид, биоциды, защита древесины*

*Developed ecologically safe coating materials based on vinyl alkyd oligomers for wood preservatives with good defensive and biocidal properties.*

***Keywords****: aqueous dispersion, vinyl alkyd, biocides, wood preservatives*

***Введение***

В настоящее время в России сосредоточены большие производственные мощности по производству алкидных олигомеров (АО), и объемы их выпуска весьма значительны [1]. Кроме того, в нашей стране выпускаются все сырьевые компоненты для их производства: глицерин, пентаэритрит, фталевый ангидрид, жирные кислоты таллового масла, дегидратированное талловое масло, растительные масла, органические растворители и др. [2]. АО можно производить полностью из отечественного сырья в отличие от других пленкообразователей: акриловых, эпоксидных и полиуретановых, в производстве которых используют импортные компоненты [3].

C другой стороны, во всем мире растет производство водоэмульсионных (ВЭ) и водно-дисперсионных (ВД) ЛКМ [4]. Эти материалы находят применение, как для внутренних работ, так и для окраски различных изделий и конструкций, эксплуатируемых в условиях открытой атмосферы.Обычно их применяют при окрашивании штукатурки, древесины, картона и других пористых материалов, по заранее загрунтованным поверхностям металлических конструкций, а также по старым поверхностям, окрашенным масляными красками. ВД-ЛКМ также широко используют при окраске фасадов зданий.

ВД-ЛКМ можно окрашивать любые виды конструкционных материалов без тщательной предварительной подготовки и особого выравнивания. ВД-ЛКМ можно наносить как кистью, валиком, так и с помощью распылителя [5]. Наличие воды в составе этих материалов обеспечивает экологическую и пожарную безопасность при их производстве и применении. Таким образом, существенные преимущества ВД-ЛКМ по сравнению с их главными конкурентами – органорастворимыми алкидными материалами делают их популярными в настоящее время и способствуют активному вытеснению последних с рынка

Существенным преимуществом этих материалов является возможность использования на влажных поверхностях. ВД- и ВЭ-ЛКМ можно легко смывать с рук и инструментов под проточной водой. Однако покрытия на основе водных материалов недостаточно устойчивы к действию различных сред.

В связи с изложенным представляется перспективной разработка материалов, сочетающих преимущества водных и органо-растворимых систем.

Водные алкидные ЛКМ известны давно, их выпускают многие фирмы [6-8]. Но практически все эти ЛКМ имеют ряд недостатков, прежде всего невысокую стабильность. При хранении ЛКМ протекает реакция гидролиза по двойным связям пленкообразователя, в результате чего ухудшаются физико-химические свойства материала, увеличивается время сушки, снижается твердость и адгезия покрытия [9].

В данной работе было решено использовать в качестве пленкообразователя АО модифицированные винилтолуолом (ВТ) [10] – винилированные алкидные олигомеры (ВА).

ВА на органической основе используют в ряде стран много лет. Добавление ВТ в АО обеспечивает совместимость, как с алифатическими, так и с ароматическими растворителями. Это дает возможность модифицировать АО, получая широкий ассортимент различных пленкообразователей [11]. В отличие от обычных алкидных пентафталевых олигомеров ВА обладают ускоренным высыханием и формируют более твердые покрытия с высоким блеском и атмосферостойкостью [12]. Это обусловлено тем, что пленкообразование ВА происходит по двум механизмам: за счет окислительной полимеризации и физического высыхания вследствие испарения растворителя.

Древесина наряду с металлами и силикатными материалами (бетон, кирпич) составляет группу самых распространенных материалов, применяемых человеком. Ежегодно в нашей стране заготав­ливается около 200 млн. м3 деловой древесины. Расход древесины в строительстве в 2 раза превышает то объему расход сборного железобетона [13]. Однако в отличие от металлов и силикатных материалов, являющихся неорганическими веществами, древесина, будучи орга­ническим материалом природного происхождения, служит источни­ком углеродного питания для многих живых организмов.

Основными агентами биоповреждений древесины являются развивающиеся на древесине грибы (деревонаселяющие грибы), насе­комые и некоторые гидробионты. В умеренных широтах на долю поражений грибами приходится около 90% всех биоповреждений древесины. Биоповреждение древесины происходит в основном в результате использования грибами и насекомыми в качестве источника питания целлюлозы, лигнина и других компонентов. Бактерии по сравнению с грибами и насекомыми, непосредственно разрушаю­щими волокна древесины, причиняют меньший ущерб и оказывают косвенное повреждающее действие [14].

Защита от биоповреждений древесины, деревянных конструкций, сооружений и изделий осуществляется комплексно, включая меро­приятия по профилактике биоповреждений путем предотвращения увлажнения древесины (обеспечение вентиляции, эффективной гид­роизоляции), рационального использования ее природных защитных свойств путем подбора соответствующих пород и разработки оптимальных конструктивных решений и самым распространенным в наше время способом применения химических средств защиты – *биоцидов*(в практике защиты древесины их называют антисептиками).

Учитывая все вышеизложенное нами была проведена работа по разработке биоцидных составов для древесины на основе водных дисперсий ВА. Дисперсии ВА получали нами разработанным методом эмульгирования через стадию - инверсии [15].

Готовый продукт имеет технологические характеристики приведенные ниже:

*Цвет - прозрачный*

*Массовая доля нелетучих*

*веществ, % - 50-60*

*Время высыхания, ч - 4-6*

*Толщина сухого слоя, мкм - 30-40*

*Адгезия, баллы - 1*

*Прочность при ударе, см - 50*

*Твердость, усл. ед. - 0,2-0,3*

1. ***Разработка биоцидных составов***

* Proxel TN – 11HD133650 – 12/05/2013
* Zinc Omadine ZOE Dispersion – 1203433492 – 13/03/2014
* Omacide IPBC30 – 1000SAMPLE – 21/05/2013

В ходе исследования данных составов и покрытий была поставлена задача, целью которой было:

* Определение защиты лакокрасочного покрытия от разрушительного действия грибков и водорослей – внутрипленочные испытания;
* Определение защиты материала от действия бактерий – внутритарные испытания.

Всего было получено 4 образца:

Образец No1 - лак по дереву на основе водной дисперсии винилированного алкида для наружных и внутренних работ – 3 образца.

Образец No2 - сиккатив – 1 образец.

1. ***Испытания***
   1. ***Первоначальная оценка образцов***

Образец был добавлен полосами на поверхность пластин питательного раствора и солодового агара для того, чтобы вырастить все имеющиеся микроорганизмы. Зараженные образцы были разбавлены стирильным физиологическим раствором и включены в питательный агар для того, чтобы можно было посчитать заражение микроорганизмами. Пластины из агара были инкубированы при 30°С в течение 2-ух дней и пластины солода были инкубированы при 25°С в течение 5 дней. После инкубации пластины визуально оценивались на рост микроорганизмов (табл. 1).

**Табл. 1 Результаты микробиологического статуса и pH.**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Образцы | pH | Питательный раствор | Солодовый  агар |
| A\* | 8.22 | - | - |
| B\* | 8.29 | - | - |
| C\* | 8.21 | - | - |
| Сиккатив | 6.68 | - | - |

- нет роста

+ минимальный рост

++ умеренный рост

+++ усиленный рост

\* Все три образца тестировались отдельно, перед тем как смешивать на общее тестирование.

На основе разработанных водных дисперсий ВА, были разработаны биоцинные составы для защиты древесины.

В качастве биоцидов применялись материалы фирмы «Lonza» [16].

Из таблицы 1 видно, что сами по себе водные дисперсии ВА обладают биоцидными свойствами, т.к. они приготовлены на основе растительного масла, которое является природным фунгицидом.

* 1. ***Внутритарные испытания***

Для проведения тестирование на устойчивость к бактериям мы взяли 40 гр образца и добавили 0,15 % внутритарного биоцида Proxel TN. Для более полного понимания результата в тестирование участвовал контрольный образец без биоцида.

Каждый образец был заражен суспензией, содержащей 106 КОЕ /мл (колонеобразующих едениц/мл) [17] смесь бактерий следующих видов:

*Alcaligenes faecalis* IMI 358536

*Escherichia coli* IMI 362054

*Proteus vulgaris* IMI 358534

*Pseudomonas aeruginosa* IMI 358539

*Pseudomonas putida* IMI35853

*Pseudomonas stutzeri* NCIMB 11359

Эти бактерии рекомендуются International Biodeterioration Research Group (IBRG).

Образцы были инкубированы при температуре 30°C. Один раз в 1, 3 и 7 дни, небольшое количество помещалось на питательный субстрат, и в течение 48 часов поверхность рассматривалась на наличие жизнеспособных бактерий.

Инокуляция и подобная процедура повторялась периодом 7 дней, в течение 3 недель. Результаты инокуляции представлены в таблице 2.

**Табл. 2 Результаты инокуляции**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Образец | 1я Инокуляция (дни) | | | 2я Инокуляция (дни) | | | 3я Инокуляция (дни) | | |
| 1 | 3 | 7 | 1 | 3 | 7 | 1 | 3 | 7 |
| 0,15%Proxel TN | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Контрольный образец | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ |

- нет роста

+ минимальный рост

++ умеренный рост

+++ усиленный рост

Из таблицы 2 видно, что введение в образцы внитритарного биоцида Proxel TN в количестве 0,15% обеспечивает хорошую защиту ЛКМ к различным бактериям. И данное количество биоцида является оптимальным.

* 1. ***Внутрипленочные испытания***

Биоцид Zinc Omadine ZOE Dispersion и Биоцид Omacide IPBC30былидобавлены в отдельности в 50 г незащищенного лака, так же в лак был добавлен сиккатив в количестве 0,15 % от общего веса. В испытания был так же включен контрольный образец.

По два слоя каждого образца были нанесены на сосновую панель “Masterboard” примерно 6 х 3,5 х 0,5 см с промежутком в 4 часа между покрытиями.

Всего было подготовлено 4 образца, в том числе и для климатической камеры.

Климатические испытания осуществлялись на Atlas Ci4000 Weathero-meter set to ASTM G-155 (непрерывное УФ 0.35W/m2 и 18 минут подачи воды, каждые 102 минуты) в течение 200 часов.

Это показывает о долговременной защите древесины такими ЛКМ.

* 1. ***Определение противогрибковой активности.***

Два образца покрытия после климатических испытаний и два обычных образца покрытия были размещены в пластиковые короба с влажностью на подложку из стерильного вермикулита, которая ранее была насыщена в стерильной дистил-лированной воде. Каждая тестируемая панель была заражена суспензией с содержанием смешанных грибковых спор – 106 спор/мл.

Тест-грибки:

*Alternaria alternata* PRA FS/1

*Aspergillus versicolor* IMI045554

*Aureobasidium pullulans* IMI45533

*Cladosporium cladosporioides* IMI178517

*Penicillium minioluteum* IMI178519

*Phoma violacea* IMI49948ii

Коробки с составом были опечатаны и инкубированы в течение 4 недель, затем оценивался рост грибков на поверхности.

Результаты испытаний противогрибковой активности приведены в таблице 3.

**Табл. 3 Результаты испытаний противогрибковой активности**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Образцы | Рост грибков на панели | |
| Без выщелачивания | После выщелачивания |
| 0.5% ZOE | 1. 1 | 2. 2 |
| 0.7% Omacide IPBC30 | 0. 0 | 1. 1 |
| Контроль | 2. 1 | 2. 2 |

0 - нет роста

1 - следы роста

2 - 1-10% площадь роста

3 - площадь роста

4 - 30-70% площадь роста

5 - более чем 70% площади роста

Показатель от 0, 1 до 2 (<10% площади поверхности) обычно показывает хорошую защиту лакокрасочной пленки. Результаты испытаний можно видеть в таблице 4.

**Табл. 4 Результаты испытаний противогрибковой активности**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Образцы | Без выщелачивания | После выщелачивания |
| 0.5% ZOE |  | |
| 0.7% Omacide IPBC30 |  | |
| Контроль |  | |

* 1. ***Определение противоводорослевой активности***

Два образца покрытия после климатических испытаний и два обычных образца покрытия были размещены в пластиковые короба с влажностью на подложку из стерильного вермикулита, которая ранее была насыщена в стерильной дистиллированной воде.

Каждая тестируемая панель была заражена суспензией с содержанием смешанных водорослей:

*Chlorella sp* CCAP 221

*Oscillatoria tenuis* CCAP 1459/4

*Nostoc muscorum* CCAP 14306

*Stichococcus bacillaris* CCAP 379/1

*Trentepohlia aurea* CCAP 483/1

*Pleurococcus sp* CCAP 464/1

Влажные коробки были опечатаны и инкубированы при слабом освещении в течение 8 недель. После 24 часов панели были обработаны 2 % раствором минеральных солей. После 8 недель панели оценивались на рост водорослей на поверхности (табл. 5).

**Табл. 5 Определение противоводорослевой активности**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Образцы | Определение противогрибковой активности | |
| Без выщелачивания | После выщелачивания |
| 0.5% ZOE | 2. 1 | 2. 2 |
| 0.7% Omacide IPBC30 | 2. 1 | 2. 3 |
| Контроль | 4. 3 | 4. 4 |

0 - нет роста

1 - следы роста

2 - 1-10% площадь роста

3 - площадь роста

4 - 30-70% площадь роста

5 - более чем 70% площади роста

Показатель от 0, 1 до 2 (<10% площади поверхности) обычно показывает хорошую защиту лакокрасочной пленки. Результаты испытаний можно видеть в таблице 6.

**Табл. 6 Результаты испытаний противоводорослевой активности**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Образцы | Без выщелачивания | После выщелачивания |
| 0.5% ZOE |  | |
| 0.7% Omacide IPBC30 |  | |
| Контроль |  | |

***Выводы***

* Водная дисперсия винилированного алкида обладает хорошими биоцидными свойствами, поскольку она получается на основе растительного масла, которое само по себе является антисептиком.
* Отсутствие органических растворителей в таких пропиточных составах делает их весьма привлекательными для обработки древесины, особенно внутри помещений.
* Данные пропиточные составы можно колеровать любыми пигментными пастами, что дает возможность получать декоративные материалы любого цвета и фактуры.
* Пропиточные составы на основе водных дисперсий ВА можно наносить на влажные поверхности. Это дает возможность обрабатывать древесину прямо на производстве без предварительной сушки изделий.
* Поскольку традиционные пропиточные составы содержат около 70% органических растворителей, то замена их на воду делает такие материалы весьма привлекательными с экономической точки зрения.
* В сочетании с биоцидами данные материалы могут обеспечить долговременную защиту древесины, как и от атмосферных воздействий, так и противогрибковую и противодрослевую защиту. Их можно применять и в качестве пропиточных составов и в качестве самостоятельных покрытий.
* Тестирование показало, что надежная внутрипленочная защита от грибков и водорослей обеспечивается биоцидами Zinc Omadine ZOE Dispersion (0, 5 % от общего веса) и Omacide IPBC30 (0,7 % от общего веса) против роста грибков по сравнению с контрольным образцом.

***Список литературы***

1. **ХимЭксперт**, ЛКМ на конденсационных смолах №7-31, 2012.
2. **Добровинский Л.А., Руцкий И.В.** «Производство алкидных лаков. Настоящее и будущее», ЛКМ и их применение, № 5, 2005 г. с.3.
3. **Васильева М.Н.** «Российский рынок ЛКМ в 2007-2010 гг. и перспективы его развития в 2011-2012 гг»., Лакокрасочная промышленность, № 8, 2011, с. 11.
4. **Абрамов В.Н.** «Состояние и развитие российского рынка лакокрасочных материалов», Лакокрасочная промышленность, №1-2, 2012. с.18
5. **Толмачев И.А.,. Петренко Н. А.** «Водно-дисперсионные краски», М., Пэйт-Медиа, 2011, с. 14
6. **www.tikkurila.ru**
7. **www.akzonobel.com**
8. **Патент** РФ № 2154082 от 12.01.1999 г.
9. **Дринберг А.С., Симанович М.Б.** Толмачев И.А., Губанов Д.Л., «Свойства водоэмульсионных композиций на основе алкидов, содержащих оксиэтиленовые группы», ЛКМ и их применение, № 2, 1993, с. 45.
10. **Энциклопедия полимеров**. М., Сов. Энциклопедия, 1977, Т. 3, с. 538.
11. **US-патент** № 3455857.
12. **Дринберг А.С., Неймарк А.Л.** «Винилированные алкиды перспективы применения в лакокрасочной промышленности», Лакокрасочная промышленность, №12, 2011.
13. **Рынок древесины.** Маркетинговое исследование. IndexBox, М, 2012.
14. **Dr. F. Sauer.** «Консерванты для лакокрасочной промышленности» Лакокрасочная промышленность, № 6, 2011.
15. **Дринберг А.С.** «Водно-дисперсионные лакокрасочные материалы на основе винилированных алкидов», Химическая промышленность, № 2, 2013. (УДК 667.621.6)
16. **www.lonza.com**
17. **Тарантул В.З.** «Толковый биотехнологичекий словарь», Языки славянских культур, М. 2009.

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

**А.С. Дринберг -** канд. техн. наук,ген. директор научно-исследовательского института ООО «НИПРОИНС», г. Санкт-Петербург, drinberg@mail.ru, **Т.Э.** **Выжлецова -** инженер-конструктор ООО «Питервуд», п. Ульяновка, Karela-piterwood@mail.ru.