УДК 676.272;678.844

Р. А. Гарифуллина, Г. В. Булидорова

КИНЕТИКА КАПИЛЛЯРНОГО ВПИТЫВАНИЯ ВОДЫ КАРТОНОМ С ГИДРОФОБИЗИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Ключевые слова: картон, гидрофобизатор, капиллярное впитывание.

Исследована возможность использования кремнийорганических соединений - метилсиликоната калия и полиметилгидросилоксана - для гидрофобизации поверхности картона. Определен краевой угол смачивания. Рассчитана толщина гидрофобного слоя. Изучена кинетика впитывания воды при полном погружении.

Keywords: cardboard, waterproofing agent, capillary penetration.

The possibility of using the organosilicic compounds - potassium methylsiliconate and polymethylhydrogen siloxane for cardboard surface waterproofing has been studied. Limiting wetting angles are determined. The depth of hydrophobic layer was evaluated. Water capillary penetration kinetics at case of full submerging has been explored.

Введение

Картон – материал, нашедший широкое применение как в промышленности, так и в быту как упаковочный материал, заменитель дерева, металла, кожи. Картон легок и при этом достаточно прочен; из него легко конструировать изделия; его несложно декорировать - нанести полноцветную печать, либо рельефное изображение; он обладает тепло- и электроизоляционными, фильтрующими, защитными и другими свойствами. К преимуществам картона следует отнести относительную дешевизну и доступность сырья, не требующую больших трудозатрат технологию производства, возможность получения материала с заранее заданными свойствами. Кроме того картон экологичен: он безвреден для человека и окружающей среды. Это биоразлагаемый материал, его «углеродный след» в три раза меньше, чем, например, от пластиковой тары. Картонные изделия легко утилизируются и могут повторно использоваться в виде макулатуры [1-3].

Производство и потребление картона растет в среднем на 3% в год. Российский рынок картона – один из самых динамично развивающихся, и это понятно: в России потребление картона на душу населения составляет около 7 кг в год, тогда как в США эта цифра составляет 36 кг [4].

Одним из самых существенных недостатков картона является его гигроскопичность. Вода легко и быстро впитывается в картон вследствие его пористого строения а также вследствие гидрофильности молекул целлюлозы. Для повышения водостойкости картона обычно используют два пути: введение специальных добавок в процессе изготовления в бумажную массу, либо дополнительную обработку готовых картонных листов – нанесение покрытия эмульсией из поливинилиденхлорида, ламинирование, пропитка специальными растворами (парафин, воски, молимеризующиеся масла) [2, 5-8]. Пропитка картона обычно осуществляется горячим составом. Чтобы пропитывающее вещество проникло в поры и капилляры картона (размер пор порядка 10^{-8}-10^{-10} м), оно должно иметь соответствующие размеры молекул, иначе глубокой пропитки не происходит. Однако перечисленные способы не подходят в случае, когда необходимо придать дополнительную влагостойкость готовым изделиям сложной формы.

Было высказано предположение о возможности обработки поверхности картонных изделий распылением составов, содержащих кремнийорганические гидрофобизаторы и активные модифицирующие добавки. Обработка материалов кремнийорганическими соединениями имеет много положительных сторон: вес обработанных изделий практически не изменяется, сохраняется их внешний вид, пористость и способность пропускать воздух (что особенно важно для «дышащей» картонной тары).

Кремнийорганические гидрофобизаторы используются главным образом в строительстве для защиты бетона, кирпича, камня. В литературе встречаются отдельные упоминания об использовании гидрофобизирующих составов для обработки кожи, текстиля, бумаги, древесины [2, 9]. В этих случаях первым требованием к гидрофобизатору является значение pH. Составы, используемые в строительстве, имеют pH 11-14. Для гидрофобизации картона могут быть использованы составы с pH не более 8. Второе требование – безопасность и нетоксичность; третье – доступность и невысокая стоимость. С учетом этих требований для испытания были выбраны два гидрофобизатора – метилсиликонат калия и полиметилгидросилоксан.

Экспериментальная часть

В работе использовался картон для потребительской тары марки «К» не проклеенный, из небеленой целлюлозы, без печати по ГОСТ 7933-89 толщиной 0,30±0,02 мм производства «РуссКартон» г. Москва; метилсиликонат калия $(CH\text{-}Si\text{-}OK)_n$, где n = 1-2 по ТУ 2229-512-05763441-2007; полиметилгидросилоксан $(CH_3(H)SiO)_n$ - линейный полимер с молекулярной массой около 1000 по ГОСТ 10834.

Оценку впитываемости проводили при полном погружении согласно ГОСТ 13648.5-78. Взвешенный картонный образец контактировал с водой в течение заданного времени. По окончании испытания излишек воды с поверхности удалялся фильтровальной бумагой, образец взвешивался. Поверхность картона обрабатывалась исследуемым составом с двух сторон и высушивалась в течение суток при комнатной температуре.

Краевой угол смачивания поверхности оп-

ределялся на приборе для измерения контактного угла D SA20E EasyDrop (KRUSS, Германия).

Результаты и обсуждение

На первом этапе определялся краевой угол смачивания водой поверхности картона, обработанного гидрофобизаторами различной концентрации (рис.1). При повышении концентрации гидрофобизатора краевой угол закономерно возрастал, выходя на плато при концентрации реагента порядка 5%. Было отмечено, что при относительно высоких концентрациях гидрофобизатора наблюдается растрескивание поверхности; при относительно низких концентрациях (соответствующих значениям Θ менее 100^{o}) капля воды медленно впитывалась в поверхность. В целом более эффективным показал себя метилсиликонат калия (кр. 1 рис.1), который создавал качественный гидрофобный слой на поверхности картона уже при концентрации около 0,5%. При этом толщина пленки (рассчитанная по расходу гидрофобизатора и изменению веса картона) составляет $2\text{-}4\cdot10^{-7}$ м. По-видимому, лучшее гидрофобное действие метилсиликоната калия по сравнению с полиметилгидросилоксаном связано с более легким проникновением первого в микропоры. После нанесения на поверхность метилсиликонат калия реагирует с содержащимся в воздухе CO_2. При этом образуется гидрофобный слой нерастворимых в воде метилсилоксановых полимерных соединений. Для макромолекул полиметилгидросилоксана пористая структура картона срабатывает как своеобразный фильтр, задерживающий макромолекулы на поверхности. Вглубь микропор при этом поступает раствор, содержащий пониженную концентрацию гидрофобизирующего вещества.

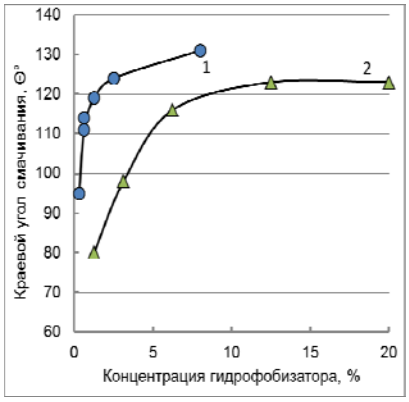

Рис. 1 – Зависимость краевого угла смачивания гидрофобизированной поверхности картона водой от концентрации гидрофобизатора. 1 - метилсиликонат калия; 2 – полиметилгидридсилоксан

Поскольку обработанный картон может использоваться в различных условиях, контактируя, в том числе и с растворами солей, было интересным определить, как меняется при этом краевой угол смачивания. Для эксперимента были выбраны концентрации гидрофобизаторов, при которых краевой угол составлял $116\text{-}118^{o}$ и капали воды не впитывались в поверхность обработанного картона. В качестве электролита были использованы растворы хлорида натрия различной концентрации. Полученные данные представлены на рис. 2. При добавлении соли краевой угол снижается, причем особенно резкое снижение наблюдается для поверхности, обработанной метилсиликонатом калия (кр. 2 рис.2). При достаточно высокой концентрации соли (0,1 % для поверхности, обработанной полиметилгидросилоксаном и примерно1 % для метилсиликоната калия) краевой угол достигает минимального значения и перестает изменяться. Известно [10], что растворение в воде неорганических солей, приводит к некоторому повышению поверхностного натяжения воды. Это должно привести к повышению значения Θ, однако наблюдается обратное. Можно сделать вывод о том, что при введении NaCl в воду снижается разность полярностей на границе жидкость - твёрдое тело (гидрофобизированная поверхность картона), и небольшое повышение $\sigma_{жг}$ оказывается пренебрежимо малым по сравнению со значительно уменьшающимся значением $\sigma_{тж}$.

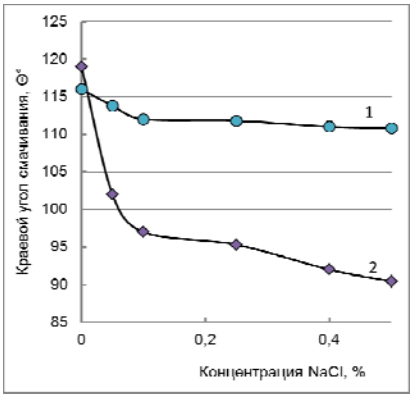

Рис. 2 – Зависимость краевого угла смачивания гидрофобизированной поверхности картона раствором NaCl от концентрации соли. 1 - полиметилгидридсилоксан, 6,25%; 2 - метилсиликонат калия, 1,25%

На втором этапе работ определялась кинетика впитывания воды в образцы при различных режимах обработки. На рис. 3 для примера приведены кинетические кривые впитывания при полном погружении для образцов картона, обработанных метилсиликонатом калия различной концентрации. для всех исследуемых образцов было показано, что кинетические кривые выходят на плато за время около 20-30 минут. В дальнейшем в качестве основной характеристики было принято время 1 час. Рассчитывали относительное увеличение массы образца за 60 минут G_{60}:

$$G_{60} = (m_0 - m_{60})/m_0 * 100\%,$$

где m_0 – масса исходного образца, m_{60} – масса образца после извлечения из воды.

На рис. 4 приведены зависимости G_{60} от концентрации гидрофобизатора. На этом этапе обнаружилось, что концентрации, выбранные по данным о краевом угле смачивания, не могут быть использованы на практике. Поверхностный гидрофобизированный слой картона теряет гибкость и эластичность. Обработанный картон становился более ломким, расслаивался при сгибании и разрезании, а

также при погружении в воду, в результате чего в ряде случаев впитывал даже больше жидкости, чем без обработки.

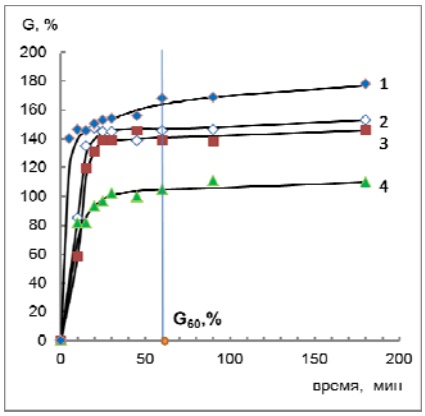

Рис. 3 – Кинетические кривые впитывания при полном погружении. 1 – необработанный образец; 2-4 образцы, обработанные метилсиликонатом калия концентрации 0,012% (2); 0,06% (3); 0,3% (4)

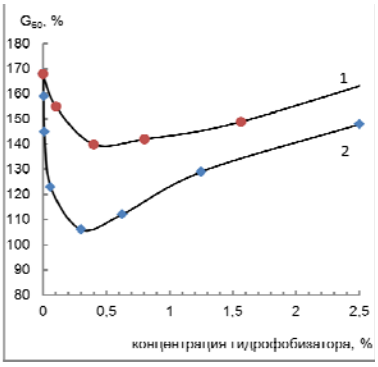

Рис. 4 – Зависимость относительное увеличение массы образца при полном погружении за 60 минут от концентрации гидрофобизатора. 1 - полиметилгидридсилоксан; 2 - метилсиликонат калия

С целью получения гидрофобного покрытия, не меняющего столь сильно механические свойства поверхностного слоя картона, было принято решение снизить рабочие концентрации гидрофобизатора и ввести добавку – латекс. Латексы сами по себе используются в качестве гидрофобизирующих добавок; они смешиваются с силикатсодержащими гидрофобизаторами в широком диапазоне концентраций. Предполагалось, что добавки латекса помимо повышения водостойкости придадут гидрофобному покрытию эластичность.

Выводы

Исследована возможность гидрофобизации поверхности картона кремнийсодержащими гидрофобизаторами. Определена зависимость краевого угла смачивания модифицированной поверхности от концентрации метилсиликоната калия полиметилгидросилоксана;

Исследована кинетика впитывания воды в картонные образцы при полном погружении. Показано, что в качестве основной характеристики можно использовать относительное увеличение массы образца за время 1 час G_{60};

Показано, что для гидрофобизации поверхности картона более эффективен метилсиликонат калия по сравнению с полиметилгидросилоксаном. Определена толщина гидрофобного слоя, составляющая $2\text{-}4\cdot10^{-7}$ м.

Литература

1 Стефан Стефанов, *Бумага и картон.* Репроцентр, Москва, 2003, 52с.

2 Э.Л. Аким, Л.Г. Махотина, *Технология обработки бумаги и картона*. Политехника, Санкт-Петербург, 2005, С. 303-351.

3 Г.А. Иванов *Общая технология изделий из бумаги и картона.* Экология, Москва, 1993, 160с.

4 Д.А. Дулькин, И.Н. Ковернинский, В.И. Комаров, В.А. Спиридонов. *Мировые тенденции в развитии техники и технологии переработки макулатуры.* Изд-во АГТУ, Архангельск, 2002, 108 с.

5 Л.Р. Мусина, М.Ф. Галиханов, З.С. Гильмутдинова, Г.Р. Габайдуллина, *XI Международная конференция молодых ученых «Пищевые технологии и биотехнологии» (*Казань, Россия, 2010). Сборник докладов, ч 2, Отечество, Казань, 2010, С. 191-193.

6 Л.Г.Махотина, А.Ю.Мандре, Т.В.Мандре, Э.Л.Аким *Междунар. науч.-практ. конф. Пап-Фор 2002*. Тезисы докладов, Санкт-Петербург, 2002, С. 42- 43.

7 Р.Г.Ибрагимов, С.Н.Степин, М.Ф.Шаехов, Л.Р.Джанбекова *Вестник Казанского технологического университета*, 4, 87-95 (2009).

8 Л.Р.Джанбекова *Вестник Казанского технологического университета*, 11, 559-561, (2010).

9 *Silicone Global Rus*: [Электронный ресурс] URL: http://www.sgrus.ru. (Дата обращения: 18.02.2013).

10 Б.Д.Сумм, Ю.В.Горюнов, *Физико-химические основы смачивания и растекания*, Химия, Москва, 1976, 232 с.

© **Р. А. Гарифуллина** - магистрант КНИТУ, rummk@yandex.ru; **Г. В. Булидорова** – канд. хим. наук, доц. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, gal_b@list.ru.