

УДК 676.272;678.844

Г. В. Булидорова, А. А. Косарев

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАТИОННОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА
ПРИ ГИДРОФОБИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ КАРТОННЫХ ИЗДЕЛИЙ**

Ключевые слова: картон, гидрофобизатор, капиллярное впитывание, катионный полиэлектролит.

Исследована возможность использования композиций кремнийорганического соединения - метилсиликоната калия и катионного полиэлектролита ВПК-402 для гидрофобизации поверхности картона. Определены краевые углы смачивания и коэффициенты водостойкости. Получены кривые распределения частиц полиэлектролита по размерам в исследованных бинарных составах.

Keywords: cardboard, waterproofing agent, capillary penetration, cationic polyelectrolyte.

The possibility of using the compositions, containing organosilicic compound – potassium methylsiliconate and cationic polyelectrolyte VPK-402 for cardboard surface waterproofing has been studied. Wetting angles and waterproofing factors are determined. The particle-size distribution of cationic polyelectrolyte was examined.

Введение

Одним из самых древних и простых, но вместе с тем, самых лучших упаковочных материалов является картон. Легкий, но в то же время достаточно прочный, экологичный и недорогой, оптимальный с точки зрения утилизации и повторной переработки, картон вряд ли когда-либо будет вытеснен с рынка, несмотря на широкое применение пластиковой тары. В России картон является (и в ближайшие годы будет оставаться) наиболее распространённым упаковочным материалом. Все более востребованными на рынке становятся специальные виды картонов, например, упаковка из металлизированного картона, из кашированного микрофроек картона. Кроме упаковки, картон нашел применение и в других, самых разнообразных, сферах – амортизационные, теплоизоляционные, электроизоляционные, материалы, производство игрушек, элементов обуви, кожаной галантереи и др. [1, 2].

Происхождение сырья (механическая древесная масса, макулатура, хлопковое или шерстяное тряпье, солома), характеристики и свойства различных добавок и материалов, используемых при производстве картона, могут быть различными. Изменяя их, а также варьируя способы изготовления, можно получать разнообразные сорта картона – упаковочные, полиграфические, дизайнерские, различающиеся по стоимости и обладающие различными характеристиками. В зависимости от области применения к картону и изделиям из него предъявляются различные требования, он должен обладать определенными физическими, химическими и механическими свойствами. К физическим свойствам обычно относят толщину, массу квадратного метра и объемную массу, а также такие важные барьерные свойства, как пористость и влагопрочность. Довольно часто одни требования к картону противоречат другим. Поэтому поиск методов улучшения потребительских свойств, и в

том числе водостойкости картонного листа и изделий из картона, по-прежнему актуален.

Влагопрочный картон получают различными способами, например, добавкой к бумажной массе полиамидных или полиаминных смол, а также разнообразной обработкой поверхности готового картона. В работах [3, 4]. было высказано предположение о возможности обработки поверхности картонных изделий с использованием составов, содержащих кремнийорганические гидрофобизаторы и активные модифицирующие добавки. Для исследования были выбраны два гидрофобизатора – метилсиликонат калия и полиметилгидросилоксан, в качестве активных добавок был предложен латекс и катионный полиэлектролит. Гидрофобизирующее действие оценивалось по величине краевого угла смачивания поверхности картона водой по оценке впитываемости воды при полном погружении образца.

Экспериментальная часть

В работе использовался картон переплетный по ГОСТ 7950–77 первого сорта, марки «А», не проклеенный, из небеленой целлюлозы, без печати, толщиной $2 \pm 0,12$ мм. В качестве катионного полиэлектролита был выбран водорастворимый полимер ВПК–402, молекулярная масса $3 \cdot 10^5$ – полимер линейно-циклической структуры, получаемый путём радикальной полимеризации мономера диметилдиаллиламмоний хлорида (ТУ 2227–284–00203312–98). В качестве гидрофобизатора применяли метилсиликонат калия $(\text{CH}_3\text{Si}(\text{O})\text{K})_n$, где $n = 1-2$ (ТУ 2229-512-05763441-2007). Для сравнения был использован также полиметилгидросилоксан $(\text{CH}_3(\text{H})\text{SiO})_n$ – линейный полимер с молекулярной массой около 1000 (ГОСТ 10834).

Измерение размеров частиц проводили на приборе Malvern Zetasizer Nano, принцип действия которого основан на рассеянии света, что дает

возможность определять размер и дзета-потенциал частиц, помещенных в жидкую среду. Рабочий диапазон для определения размеров частиц от 0,6 нм до 6 мкм, определяется распределение размеров частиц в процентном соотношении.

Оценку впитываемости воды в поверхность картона проводили 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. Определяли относительное увеличение массы образца за время 1 час 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. В качестве характеристики гидрофобного действия покрытия использовали коэффициент водостойкости K :

$$K = (G_{60}^0 - G_{60})/G_{60}^0 * 100\%,$$

где G_{60}^0 – относительное увеличение массы необработанного образца, G_{60} – относительное увеличение за то же время массы образца, обе поверхности которого обработаны гидрофобизирующим составом. Если $K < 0$, то впитывание влаги образцом усилилось; значение $K > 0$ свидетельствует об улучшении барьерных свойств образца в результате обработки.

Краевой угол смачивания поверхности определялся на приборе для измерения контактного угла D SA20E EasyDrop (KRUSS, Германия). Поверхность картонного образца после обработки высушивали не менее суток. Микрошприцем наносили на подготовленную поверхность 7 или более капель дистиллированной воды одинаковых размеров, так, чтобы их диаметр не превышал 2–3 мм. Эксперименты проводили при температуре 25°C

Результаты и обсуждение

На начальных этапах работы были проведены исследования краевого угла смачивания и кинетики впитывания воды при полном погружении образца картона. По результатам предварительных исследований выбран единый режим обработки образцов и единая методика оценки барьерных свойств. Было показано, что метилсиликонат калия является более эффективным гидрофобизатором поверхности картона по сравнению с полиметилгидросилоксаном [1]. Обнаружилось также, что высокие концентрации гидрофобизаторов, позволяющие существенно снизить краевой угол смачивания поверхности картона, не могут быть использованы на практике, поскольку обработанный материал терял гибкость и эластичность, становясь более ломким, расслаивался при сгибании и разрезании, а также при погружении в воду. С целью получения эластичного гидрофобного покрытия, была предпринята попытка ввести в состав латекс в качестве активной добавки [4]. Для ряда составов был показан синергизм действия гидрофобизатора и латекса, однако даже в

этих случаях барьерные свойства картона нельзя было признать удовлетворительными.

Из литературных данных известно, что в ряде случаев действие кремнийорганических гидрофобизаторов усиливается при использовании их совместно с катионными ПАВ [5, 6]. Модифицирование поверхности катионным ПАВ приводит к усилению адсорбции гидрофобизатора на поверхности и повышению гидрофобности поверхности. Было высказано предположение, что сходного эффекта можно добиться при применении раствора катионного полиэлектролита. При этом ожидалось получение более эластичных покрытий, чем при обработке чистым гидрофобизатором. В качестве катионного полиэлектролита был выбран полидиметилдиаллиламмоний хлорид – органический флокулянт, известный способностью к образованию интерполимерных комплексов [7].

При приготовлении растворов гидрофобизатора и полиэлектролита было отмечено изменение вязкости составов, наблюдавшееся в течение суток после их приготовления. По-видимому, агрегация макромолекул происходит в результате сшивки их через катион Na^+ .

Процессы агрегации в системе полимер-метилсиликонат калия подтверждены при определении размера макромолекулярных клубков на приборе Malvern Zetasizer Nano.

На рис. 1 приведена дифференциальная кривая распределения по размерам для чистого полиэлектролита. Наблюдаются два пика – относительно большие макромолекулярные клубки (правый пик), средний размер около 400–500 нм и небольшое количество мелких частиц, размером 2–8 нм.

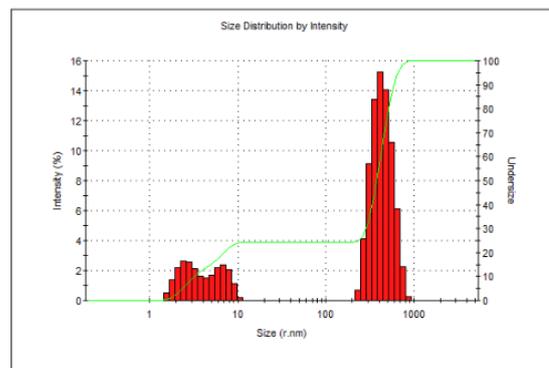


Рис. 1 – Дифференциальная кривая распределения по размерам частиц полиэлектролита ВПК-402

При добавлении к полимеру гидрофобизатора начинается структурообразование, и, по-видимому, в первую очередь связываются между собой мелкие частицы, в связи с чем между первыми двумя появляется третий пик со средним размером 30-40 нм. Через час становится очевидным, что идет укрупнение самых мелких частиц и одновременно – связывание крупных – появляются очень крупные агрегаты, имеющие размеры больше 1000 нм. Через три часа процессы

агрегации почти завершаются, мелких частиц в системе не остается, средний размер частиц – около 300-500 нм, но есть и очень крупные. Через сутки (рис. 2) система стабильна, средний размер частиц 600-800 нм.

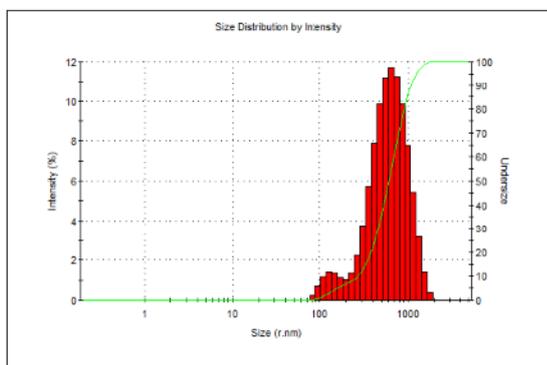


Рис. 2 – Дифференциальная кривая распределения по размерам частиц полиэлектrolита через сутки после смешения с гидрофобизатором. Концентрации, %: полимера 0,6; метилсиликоната калия 0,3

Чтобы исключить этих процессы на предварительном этапе, обработку поверхности картона проводили не смесью полиэлектrolита и гидрофобизатора, а поочередно. При этом анализировалось в том числе и влияние порядка обработки поверхности. Оптимальным был признан порядок, при котором поверхность обрабатывалась сначала полиэлектrolитом, затем (после полного высушивания) – гидрофобизатором.

На рис. 3 приведены зависимости краевого угла смачивания поверхности картона водой от концентрации метилсиликоната калия при предварительной обработке поверхности полиэлектrolитом для различных концентраций полимера. Кривая 1 соответствует образцу, обработанному только гидрофобизатором.

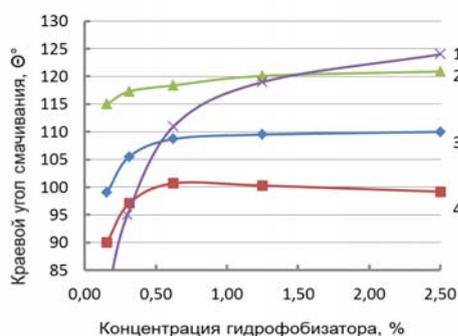


Рис. 3 – Зависимость краевого угла смачивания поверхности картона водой от концентрации метилсиликоната калия при предварительной обработке поверхности катионным полиэлектrolитом ВПК-402. Концентрация полимера, %: 0 (1); 0,6 (2); 1,0 (3); 2,0 (4)

Результаты экспериментов показывают, что хотя сам полиэлектrolит не обладает гидрофобизирующим действием, его использование

повышает гидрофобность покрытий, особенно в области низких концентраций гидрофобизатора. При предварительной обработке поверхности раствором полимера с концентрацией 2% краевой угол составляет 115° уде при концентрации гидрофобизатора около 0,2%.

Кроме краевого угла смачивания оценивали также впитываемость воды в поверхность обработанных образцов при различных соотношениях компонентов композиции полиметилсиликоната калия и при различном порядке обработки поверхности. Рассчитывали коэффициент водостойкости К.

На рис. 4 приведены некоторые зависимости коэффициента водостойкости от состава бинарной композиции гидрофобизатор – полиэлектrolит. Показано, что хотя полиэлектrolит не обладает свойствами гидрофобизатора, но обработка им поверхности картона усиливает барьерные свойства поверхности. В зависимости от концентрации полимера коэффициент водостойкости обработанного им картона составлял от 8 до 12; аналогичный эффект был получен при обработке гидрофобизатором с концентрацией 0,4%. Из анализа рис. 4 можно сделать вывод о том, что с ростом концентрации полимера эффективность предварительной обработки поверхности (для равной концентрации гидрофобизатора) растет, коэффициент водостойкости К увеличивается. Была найдена область синергетического действия компонентов (кривая 1). Для сопоставления в тех же условиях был испытан другой гидрофобизатор – полиметилгидросилоксан (кривая 4), однако в этом случае получить высокие значения коэффициента К не удалось.

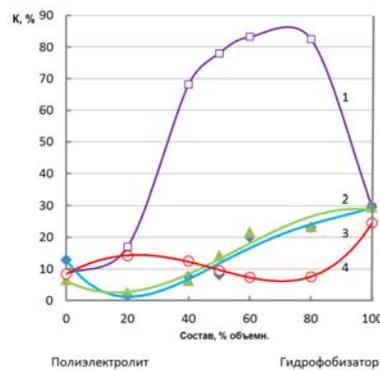


Рис. 4 – Зависимость коэффициента водостойкости картона от состава в бинарной смеси ВПК-402 - гидрофобизатор. Концентрации полиэлектrolита/метилсиликоната калия, %: 0,6/0,8 (1), 0,3/0,8 (2), 0,15/0,8 (3). Концентрации полиэлектrolита/полиметилгидросилоксана, %: 0,6/0,8 (4)

Выводы

Исследована возможность гидрофобизации поверхности картона бинарными составами на основе кремнийсодержащего гидрофобизатора и катионного полиэлектrolита. Для большого ряда

концентраций и соотношений компонентов определены краевой угол смачивания поверхности и коэффициент водостойкости.

Оценены процессы агрегации в системе гидрофобизатор – полиэлектролит. Выбран оптимальный режим нанесения покрытия на поверхность.

Показано, что предварительная обработка поверхности катионным полиэлектролитом позволяет повысить угол смачивания поверхности и коэффициент водостойкости картона

Подобраны концентрации метилсиликоната калия и полиэлектролита, при которых наблюдается синергизм их действия;

Литература

- 1 Э.Л. Аким, Л.Г. Махотина, *Технология обработки бумаги и картона*. Политехника, Санкт-Петербург, 2005, С. 303-351.
- 2 В.П. Тетерин, *Pakkograft*, 7-8 (2004).
- 3 Р.А. Гарифуллина, Г.В. Булидорова *Вестник Казанского технологического университета*, 5, 91-93, (2013).
- 4 Г.В. Булидорова, Р.А. Гарифуллина *Вестник Казанского технологического университета*, 7, 64-67, (2013).
- 5 А.А. Алентьев, И.И.Клетченков, А.А. Пашенко *Кремнийорганические гидрофобизаторы*, Государственное издательство технической литературы, Киев, 1962, 112 с.
- 6 Пат. РФ 2394155С1 (2009)
- 7 С.В. Крупин, А. В. Порядин, Г.Ф. Кандаурова, И.М. Салихов *Вестник Казанского технологического университета*, 1, 87-91, (1998).

© Г. В. Булидорова - к.х.н., доц. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, gal_b@list.ru; А. А. Косарев - к.т.н., доц. каф. ТТХВ КНИТУ, kosarev_aleks@mail.ru.