

Введение Картон - многофункциональный твердый листовой или полотнообразный материал, состоящий преимущественно из растительных волокон. От бумаги картон отличает главным образом толщина (картоны имеют толщину от 0,3 до 5 мм) и масса квадратного метра, а также то, что для производства картона обычно используют сырье с более грубыми и жёсткими волокнами. Совокупность физических характеристик картона, таких, как газо-, паро-, водо- и жиронепроницаемость, называют барьерными свойствами. Одно из наиболее востребованных барьерных свойств картона - влагостойкость. Картон гигроскопичен: целлюлозные волокна легко поглощают влагу. В процессе эксплуатации он может обмениваться влагой с окружающим воздухом, может контактировать с водой, что, в свою очередь, влияет на прочность, форму и размеры картонных изделий. Повышения влагостойкости картона можно добиться путем введения специальных добавок в бумажную массу в процессе его изготовления, а также разнообразной обработкой поверхности готового картона. Лицевой слой или внутреннюю сторону картонного листа часто покрывают эмульсией поливинилиденхлорида или его сополимеров, пропитывают специальными растворами (расплавы парафина, воски, полимеризующиеся масла, соли трифторуксусной кислоты) применяются также комбинированные с алюминиевой фольгой материалы, металлизированные и другие типы пленок [1-3]. Однако в случае, когда необходимо придать дополнительную влагостойкость готовым картонным изделиям, перечисленные способы не подходят. Было высказано [4] предположение о возможности использования составов, содержащих кремнийорганические гидрофобизаторы и активные модифицирующие добавки для обработки поверхности картонных изделий. Нанесенные на пористую поверхность кремнийорганические гидрофобизаторы проникают в капилляры материала и образуют гидрофобные слои. При этом полярные гидрофильные группы гидрофобизатора оказываются направленными к твердой поверхности, а гидрофобные - в окружающую среду [5, 6]. С учетом требований безопасности, нетоксичности, доступности и невысокой стоимости для исследования были выбраны два гидрофобизатора - метилсиликонат калия и полиметилгидросилоксан. Существует множество методов оценки устойчивости картона к влаге. Капиллярная впитываемость неклееных бумаг может оцениваться по методу Клемма (ГОСТ 12602-93); влагостойкость более плотных картонов измеряет по времени, за которое вода под определенным давлением проникает сквозь толщу образца (ГОСТ 9841-94). Поверхностная впитываемость может быть определена капельным способом (ГОСТ 12603-67) - по времени поглощения капли воды, нанесенной на поверхность. Часто используется характеристика поверхностной впитываемости воды при одностороннем смачивании (метод Кобба) (ГОСТ 12605-97), где качество картона характеризуется количеством воды, которое может впитаться 1 м² поверхности в течение определенного времени. Оценивают также

влагопрочность картона (ГОСТ 13525.7-68), сущность методов заключается в определении механической прочности образца после выдерживания его в воде в течение определенного времени. В настоящей работе для характеристики действия гидрофобизаторов был выбран метод оценки впитываемости воды при полном погружении образца, который не требует специальных приборов и при этом характеризует не только поверхностные, но и объемные свойства материала. 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; метилсиликонат калия $(\text{CH-Si-OK})_n$, где $n = 1-2$ по ТУ 2229-512-05763441-2007; полиметилгидросилоксан $(\text{CH}_3(\text{H})\text{SiO})_n$ - линейный полимер с молекулярной массой около 1000 по ГОСТ 10834; латекс синтетический бутадиен-стирольный СКС-65 ГПБ - продукт совместной полимеризации бутадиена и стирола в соотношении 35/65. 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 определялся на приборе для измерения контактного угла D SA20E EasyDrop (KRUSS, Германия). Измерение размеров частиц латекса 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. Результаты и обсуждение На первом этапе [4] была определена зависимость краевого угла смачивания модифицированной поверхности от концентрации метилсиликоната калия полиметилгидросилоксана. Метилсиликонат калия оказался более эффективным гидрофобизатором поверхности картона по сравнению с полиметилгидросилоксаном. Исследовалась также кинетика впитывания воды при полном погружении образца при различных режимах обработки. Для всех исследуемых образцов было показано, что кинетические кривые выходят на плато за время около 20-30 минут. ППО результатам исследований выбран единый режим обработки образцов. В дальнейшем экспериментально 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 : $K = (G_{060} - G_{60})/G_{060} * 100\%$, где G_{060} - 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. На этом этапе обнаружилось, что концентрации, выбранные по данным о смачиваемости поверхности, 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. 1, кр. 2). 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 [7]. 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. Коэффициент водостойкости был определен для целого ряда концентраций и соотношений латекса и гидрофобизатора. На рис. 1 представлены зависимости K от концентрации кремнийорганических гидрофобизаторов (кр.1 и 2) и латекса (кр.3). Значение K для метилсиликоната калия и полиметилгидридсилоксана максимально для области концентраций 0,5, 1,5 %; при более высоких концентрациях гидрофобизатора K понижается вследствие неравномерного изменения объемов внешних и внутренних слоев картона и возникающих при этом деформаций. Значение K для латекса закономерно ниже, чем для силикатсодержащих гидрофобизаторов; при этом снижения K с ростом концентрации не наблюдается, поскольку латексное покрытие эластично, и возникающие при набухании образца внутренние напряжения существенно меньше. Рис. 1 – Зависимость коэффициента водостойкости картона от концентрации гидрофобизатора: 1 - метилсиликонат калия; 2 - полиметилгидридсилоксан; 3 - латекс. Часть полученных данных для бинарных композиций приведена на рис. 2 и 3. Результаты исследования подтверждают, что при совместном использовании гидрофобизаторов и латекса удается снизить рабочие концентрации гидрофобизатора и повысить эластичность покрытия. Для ряда соотношений латекс/гидрофобизатор показан синергизм действия компонентов (кр.2 рис 2, кр.2 рис.3), однако даже в этих случаях водостойкость картона нельзя признать удовлетворительной. Рис. 2 – Зависимость коэффициента водостойкости картона от состава в бинарной смеси латекс - полиметилгидросилоксан. Соотношение латекс/гидрофобизатор, %: 5,5/0,8 (1); 2,75/0,32 (2); 1,38/0,16 (3) Рис. 3 – Зависимость коэффициента водостойкости картона от состава в бинарной смеси латекс - метилсиликонат калия. Соотношение латекс/гидрофобизатор, %: 5,5/0,3 (1); 2,75/0,012 (2); 1,38/0,006 (3)

С целью уточнения механизма взаимодействия латекса и гидрофобизатора получены кривые распределения частиц дисперсии латекса по размерам в исследованных бинарных составах. Для исходного образца латекса СКС-65 ГПБ распределение частиц по размерам достаточно узкое, с наиболее вероятным диаметром 71,5 нм. На рис. 4 приведена зависимость среднего размера частиц латекса от состава. В целом характер распределения частиц по размерам под действием гидрофобизатора существенно не изменился. Отмечено незначительное уменьшение размера частиц латекса в присутствии гидрофобизаторов, что может быть объяснено снижением поверхностного натяжения при добавлении гидрофобизатора, т.е. гидрофобизатор действует как дополнительный эмульгатор. Рис. 4 – Зависимость среднего размера частиц латекса от состава в бинарной смеси латекс 2,75 % - метилсиликонат калия 0,012 % (1) и латекс 2,75 % - полиметилгидросилоксан 0,32 % (2) Выводы

Исследована возможность гидрофобизации поверхности картона бинарными составами на основе кремнийсодержащего гидрофобизатора и латекса. Для большого ряда концентраций и соотношений латекса и гидрофобизатора определен коэффициент водостойкости. Показано, что совместное использование кремнийсодержащих гидрофобизаторов и латекса позволяет снизить рабочие концентрации гидрофобизатора и повысить эластичность покрытия. Определены соотношения реагентов, при которых наблюдается синергизм их действия.