

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 микрогофрокартона. 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 $(\text{CH-Si-OK})_n$, 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 G60: $G60 = (m_0 - m_{60})/m_0 \cdot 100\%$, где m_0 - масса исходного образца, m_{60} - масса образца после извлечения из воды. В качестве характеристики гидрофобного действия покрытия использовали коэффициент водостойкости K: $K = (G_{060} - G_{60})/G_{060} \cdot 100\%$, 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 $K \leq 0$, 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 полиэлектролита 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 полиэлектролита и гидрофобизатора, а поочередно. При этом анализировалось в том числе и влияние порядка обработки поверхности.

Оптимальным был признан порядок, при котором поверхность обрабатывалась сначала полиэлектролитом, затем (после полного высушивания) - гидрофобизатором. На рис. 3 приведены зависимости краевого угла смачивания поверхности картона водой от концентрации метилсиликоната калия при предварительной обработке поверхности полиэлектролитом 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 полиэлектролитом ВПК-402. Концентрация полимера, %: 0 (1); 0,6 (2); 1,0 (3); 2,0 (4) Результаты экспериментов показывают, что хотя сам полиэлектролит 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° уже при концентрации гидрофобизатора около 0,2%. Кроме краевого угла смачивания оценивали также впитываемость воды в поверхность обработанных образцов при различных соотношениях компонентов композиции полимер-метилсиликонат калия и при различном порядке обработки поверхности. Рассчитывали коэффициент водостойкости К. На рис. 4 приведены некоторые зависимости коэффициента водостойкости от состава бинарной композиции гидрофобизатор - полиэлектролит. Показано, что хотя полиэлектролит 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 полиэлектролита/метилсиликоната калия, %: 0,6/0,8 (1), 0,3/0,8 (2), 0,15/0,8 (3). Концентрации полиэлектролита/полиметилгидросилоксана, %: 0,6/0,8 (4) Выводы Исследована возможность гидрофобизации поверхности картона бинарными составами на основе кремнийсодержащего гидрофобизатора и катионного полиэлектролита. 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;