

УДК 767.24

Осауленко К. В.,
аспірант, Київський національний торговельно-економічний університет, м. Київ

Мережко Н. В.,
д.т.н., проф., завідувач кафедри товарознавства та митної справи, Київський національний торговельно-економічний університет, м. Київ

АТМОСФЕРОСТІЙКІСТЬ ПАПЕРУ З ТОНКОШАРОВИМИ КРЕМНІЙОРГАНІЧНИМИ ПОКРИТТЯМИ

Анотація. Оцінено атмосферостійкість паперу з небіленої целюлози, захищеного тонкошаровими кремнійорганічними покриттями різного складу, як потенційного пакувального матеріалу та інгредієнта конструкційних композитів. Визначено найбільш перспективні види силоксанових покриттів. Проведена оцінка дії атмосферних факторів, які включають в себе: позитивні, від'ємні та знакоперемінні температури, різні варіанти дії вологи (рідкокрапельної та пароподібної), а також сонячної радіації. Наведені порівняльні результати дії атмосферних факторів, як у лабораторних, так і при натурних випробуваннях, а саме: до дії помірного клімату на широті міста Києва. Встановлено загальний характер зміни водовідштовхуючих властивостей поверхні целюлозовмісних субстратів.

Ключові слова: папір, шаруваті композити, покриття, силоксани, сонячна радіація, атмосферні фактори, змочуваність, механічна міцність.

Osauleiko K. V.,
Postgraduate, Kyiv National University of Trade and Economics, Kyiv

Merezhko N. V.,
Doctor of Engineering, Professor, Head of the Department of Commodity Science and Customs Affairs, Kyiv National University of Trade and Economics, Kyiv

ATMOSPHERIC STABILITY OF THE PAPER WITH THIN-LAYER SILICON-ORGANIC COATINGS

Abstract. The atmospheric stability of paper from unbleached cellulose, protected by thin-layer silicon-organic coatings of various composition, as potential packing material and ingredient of structural composites, is estimated. The most promising types of siloxane coatings are determined. The estimation of the action of atmospheric factors is carried out, which includes: positive, negative and alternating temperatures, different variants of moisture action (rarely drip and vapor) as well as solar radiation. The comparative results of the effect of atmospheric factors, both in laboratory and on-field tests, are presented, namely: to the action of temperate climate at the latitude of the city of Kyiv. The general character of the water repellent properties change of the surface of cellulose-containing substrates is found out.

Key words: paper, layer composites, coating, siloxanes, solar radiation, atmospheric factors, wettability, mechanical strength.

Постановка проблеми. Матеріали на основі рослинних полімерів, зокрема целюлози, володіють комплексом цінних фізико-хімічних властивостей, які відкривають широкі перспективи їх функціонального застосування [1]. Особливий інтерес представляє використання паперу в складі пакувальних матеріалів та конструкційних шаруватих композитів.

Основна перевага таких варіантів використання полягає у високій екологічній безпеці паперу. Час розкладу останнього під дією оточуючого середовища становить до 2-х років у порівнянні з 150-200 роками для полімерних матеріалів. Такий високий ступінь біодеструкції паперу зумовлений особливостями складу целюлози, як основного інгредієнта,

та структури самого матеріалу [2]. Тому для успішного використання паперу і виробів на його основі необхідне раціональне поєднання відмічених переваг з ефективними методами захисту в процесі експлуатації.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Необхідність захисту поверхні паперу зумовлена високою хімічною активністю целюлози в його складі, значною пористістю (до 60%), низькою механічною міцністю тощо. Значна увага в частині ефективного захисту і зміцнення паперу приділяється методам обробки целюлозовмісних субстратів різними хімічними препаратами (парафіни, поліамідні смоли, силікон тощо) [3-6].

Серед ефективних методів захисту паперу і виробів на його основі від атмосферних впливів заслуговує уваги використання тонкошарових покриттів на основі силосанів. Зумовлено це більшою стійкістю зв'язку Si – C, у порівнянні з C – C, до дії ультрафіолетового випромінювання [7]. В той же час успішне їх використання потребує врахування ряду особливостей пористо-капілярної структури, малої товщини та анізотропії більшості фізико-технічних властивостей для листових матеріалів. Крім того, не менш важливі і такі фізико-хімічні особливості целюлозовмісних субстратів:

- високий вміст гідроксильних груп в їх складі;
- підвищена гігроскопічність;
- можливість виникнення розвинених механічних деформацій;
- відносно низька механічна міцність у тонких шарах;
- незначна хімічна стійкість до дії хімічних сполук з рН відмінними від нейтрального;
- широкий спектр застосування різноманітного функціонального призначення.

Перераховані вище особливості складу і структури паперу та матеріалів на його основі зумовлюють певні вимоги до тонкошарових кремнійорганічних покриттів, особливо щодо їх стійкості до дії атмосферних впливів.

Постановка завдання. Дослідити стійкість паперу на основі небіленої целюлози і шаруватих фенопластів на його основі з тонкошаровими кремнійорганічними покриттями різного складу до дії сонячної радіації та комплексного впливу атмосферних факторів з метою визначення найбільш ефективних способів їх застосування.

Виклад основного матеріалу дослідження. Дослідження здійснювалося з використанням в якості підкладки намотувального паперу на основі небіленої целюлози (100 мас. %) товщиною 70 ± 3 мкм, пористість – 55%, густина істинна – $1,42 \text{ г/см}^3$, водопоглинання – 58,7 мас. %, вологопоглинання – 17,7 мас. %, руйнує зусилля в поперечному напрямку не менше 32 Н (ГОСТ 1931 – 80), а також паперово-шаруватого фенопласту (межа міцності на згин 88 МПа).

Поверхня паперу і композиту на його основі захищалися тонкошаровими покриттями, які отримували методом занурення в 3-5% за об'ємом розчин у воді або водній емульсії промислових

кремнійорганічних продуктів: метилсиліконату калію (МСК), поліметил (ПМГС) – і поліетилгідридсилосанів (ПЕГС), поліметил (ПМС) – і поліетилсилосанів (ПЕС), гідролізату етил силікату (ГЕГС). Застосовувалися також і модифіковані покриття на основі МСК – метилсилікатів міді (МСКМ) і цинку (МСКЦ) та поліалкілгідридсилосанів (ПМГСМ і ПЕГСМ). Двошарові покриття застосовувалися з адгезійним підшаром на основі гідролізату етилсилікату або метилсиліконату калію і його похідних з наступним покриттям поліалкілгідридсилосанамі. Отверднення здійснювалося шляхом термообробки при $100-120 \text{ }^\circ\text{C}$ [7].

Ефективність захисту тонкошаровими кремнійорганічними покриттями досліджувалася після дії сонячної радіації, комплексного впливу атмосферних факторів, експозиції протягом чотирьох років в умовах морського помірного клімату [9].

У ході випробувань целюлозовмісних субстратів контролювалися наступні параметри:

- крайовий кут змочування поверхні водою (Θ), град.;
- зміна маси, %;
- ступінь екранування (X), %. $X = k(1 - \cos\theta_x)$, де $\cos\theta_x$ - косинус кута змочування поверхні водою;
- міцність на розрив паперу та на згин фенопласту (у відсотках до початкової).

Крім того, в роботі запропоновано використовувати і порівняльний коефіцієнт ефективності дії (ПКЕЗД), який дозволяє дати більш об'єктивну оцінку зміни міцності паперу на розрив у процесі тестувань порівняно з вихідними:

$$\text{ПКЕЗД} = \frac{(\sigma^2\pi/\sigma^1\pi)}{(\sigma^2b/\sigma^1b)} \quad (1) \text{ де } \sigma^2\pi \text{ і } \sigma^1\pi - \text{відповідно}$$

руйнівне навантаження паперу з покриттям після і до випробувань; σ^2b і σ^1b аналогічні показники для паперу без покриття.

Інфрачервоні спектри поверхневого шару паперово-шаруватих фенопластів знімалися на спектрометрі "Specord – 75JR" [10].

Дослідження атмосферостійкості паперу і композитів на його основі виконано із застосуванням роздільного підходу. Так, дія сонячної радіації вивчалася тільки відносно паперу, який практично моделював поверхневий шар фенопластів, а комплексна дія атмосферних факторів у зв'язку зі специфікою лабораторних випробувань досліджувалася тільки для останнього [9].

Встановлено, що в процесі дії сонячної радіації крайовий кут змочування захищеного промисловими кремнійорганічними продуктами паперу становить 72 (МСК) - 88° (ПМС) порівняно з 63° у вихідного матеріалу при ступенях екранування відповідно $54,6-76,1\%$. Середньоарифметичні значення для цих показників складають $82,5^\circ$ та $69,6^\circ$.

Застосування розроблених і модифікованих покриттів на основі силосанів дозволяє покращити водовідштовхуючі властивості паперу в середньому до рівня $89,0^\circ$; $77,4^\circ$ та $88,6^\circ$; $77,9^\circ$.

При цьому маса може бути зменшена в $1,5-4,9$ разів (табл. 1).

Таблиця 1

Зміна властивостей целюлозовмісних матеріалів з кремнійорганічними покриттями після дії атмосферних факторів

Покриття	Сонячна радіація (папір)		Комплексна дія атмосферних факторів (фенопласт на основі паперу)	
	крайовий кут змочування, град/ступінь екранування %	зменшення маси, %	крайовий кут змочування, град/ступінь екранування, %	збільшення маси, %
Без покриття	63/--	26.8	12/--	47.2
На основі промислових к/о продуктів				
МСК	72/54.6	18.3	36/15.1	38.9
ПМГС	85/72.1	7.2	46/24.2	24.8
ПЕГС	80/70.8	6.8	52/30.4	25.9
ПМС	88/76.1	6.9	46/24.2	34.2
ПЕС	87/74.9	5.5	42/20.3	36.4
ГЕГС	83/69.4	10.6	40/18.5	34.7
На основі модифікованих к/о продуктів				
МСКМ	93/83.1	12.4	46/24.2	29.6
МСКЦ	87/74.1	11.8	42/20.3	30.9
ПМГСМ	89/77.6	8.4	52/30.4	27.3
ПЕГСМ	87/74.9	6.1	61/40.7	22.8
Двошарові				
ГЕГС/ПЕГС	86/73.4	9.4	62/41.9	23.7
ГЕГС/ПМГС	88/76.1	10.1	55/33.6	30.2
МСК/ПЕГС	89/77.6	15.9	83/69.4	23.7
МСКМ/ПЕГС	93/83.1	18.6	84/70.7	23.4
МСКЦ/ПЕГС	87/79.4	17.0	82/68.0	24.7

Слід відмітити, що середньоарифметичні дані по крайових кутах змочування для вихідного паперу - 84.4, 93.8 та 93.7 градусів при застосуванні відповідно тонкошарових силоксанових покриттів на основі промислових продуктів та модифікованих і двошарових систем. Ступінь екранування при цьому складає 70.9, 84.2, 84.1 відсотка.

Незаперечною перевагою застосування останніх, особливо з поліалкілгідридсилоксаном в їх складі, підтверджується і даними по зміні ступеня екранування в ході тестування дії сонячної радіації (рис. 1). Тільки в цьому випадку протягом всього терміну випробувань спостерігається відносна стабільність у частині екранування поверхні паперу. Використання покриттів, що містять тільки метилсиліконат калію або похідні на його основі, не забезпечує постійного екрануючого ефекту (відмічено екстремальні зміни показника X після 4-6 та 12 циклів випробувань).

Зміна ступеня екранування поверхні паперу з кремнійорганічними покриттями після дії сонячної радіації, 1 – МСК; 2 – МСКМ; 3 – ПЕГС; 4 – ПЕГСМ; 5 – ГЕГС/ПМГС; 6 – МСКМ/ПЕГС.

Зафіксовано практично монотонне, незначне (до 12%) зменшення ступеня екранування з перевагою схеми на основі метилсилікату цинку.

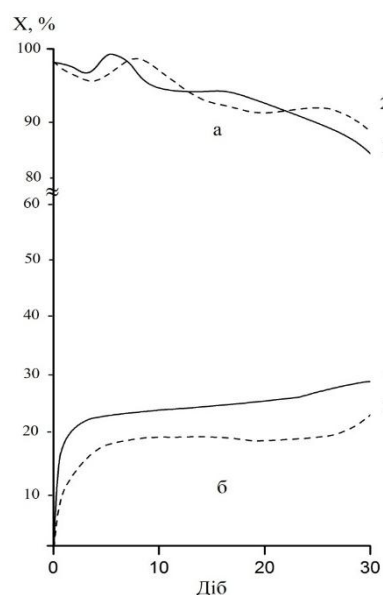


Рис. 1. Зміна ступеня екранування (а) і маси (б) паперово-шаруватого фенопласту з двошаровим кремнійорганічним покриттям при комплексній дії атмосферних факторів: 1 – МСК/ГЕТС, 2 – МСКЦ/ГЕТС

Комплексна дія атмосферних факторів, що включають, крім сонячної радіації, впливи температурних змін та вологи, характеризується більш радикальною гідрофілізацією поверхні паперу вихідного фенопласту (до 12°) та збільшенням маси останнього на 47.2%. Найбільш доцільне в даному випадку застосування для захисту двошарових покриттів на основі метилсиліконату калію та його похідних. Вони дозволяють забезпечити змочуваність на рівні 82 - 84° та зменшити збільшення маси композитів у 2 рази. Підтверджується такий висновок і результатами досліджень динаміки змін ступеня екранування та маси фенопластів із двошаровим покриттям у ході тестувань (рис. 2).

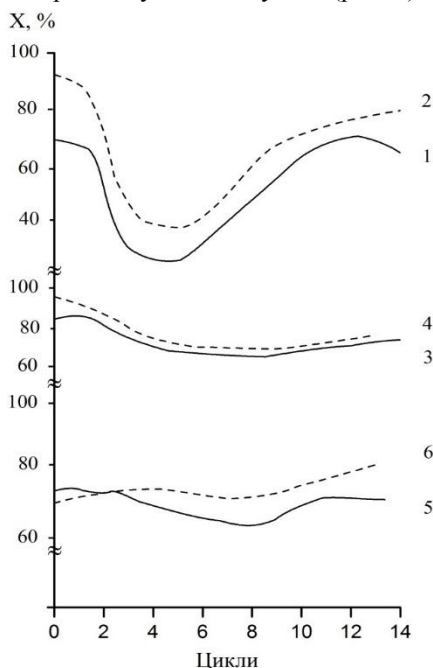


Рис. 2. Зміна ступеня екранування поверхні паперу з кремнійорганічним покриттям після дії сонячної радіації: 1 – МСК; 2 – МСКМ; 3 – ПЕГС; 4 – ПЕГСМ; 5 – ГЕТС/ПМГС; 6 – МСКМ/ПЕГС

Зміна ступеня екранування (а) і (б) паперово-шаруватого фенопласту з двошаровими кремнійорганічними покриттями при комплексній дії атмосферних факторів. 1 – МСК/ПЕГС, 2 – МСКМ/ПЕГС.

Встановлено, що деструктуюча дія сонячної радіації більше впливає на падіння механічної міцності на розрив в порівнянні зі змочуваністю (залишкова міцність вихідного паперу складає лише 7.1% від початкової) (табл. 2). Покриття на основі промислових кремнійорганічних продуктів дозволяє зберегти її на рівні 27.9 (ПМС) - 56.7 (ПМГС) %. Модифіковані покриття дозволяють підвищити цей показник до 54.7-58.0%, а двошарові - 54.9-97.1%.

Найбільш ефективно застосування складу МСКМ/ПЕГС. Порівняльний коефіцієнт захисної дії досліджуваних покриттів складає 0.32-0.62.

Межа міцності при згині вихідного паперово-шаруватого фенопласту становить 52.2% від початкової після комплексної дії атмосферних факторів. Застосування силіконових покриттів дозволяє зберегти її на рівні 59.7 (ПЕС) – 84.7 (МСКМ/ПЕГС) відсотка. Найбільш ефективно використання двошарових складів, що містять метилсиліконат калію та його похідні в поєднанні з полі етил гідрид силіконом. Ефективність захисної дії оцінюється коефіцієнтом від 0.77 до 0.84.

Порівняння результатів лабораторних і натурних випробувань фенопластів захищених найбільш ефективними складами покриттів до дії атмосферних факторів показують неоднозначність зміни контрольованих параметрів (табл. 3). Так, змочуваність поверхні водою покращується до рівня 52-58 градусів порівняно з 82-84° для варіанта лабораторних тестувань. Проте зменшення маси при цьому в 8-13 разів нижче.

Підтвердженням високої ефективності застосування двошарових покриттів на основі силіконових слугують результати ІЧ-спектрального їх аналізу після натурних випробувань. Співставлення даних відносно положення та інтенсивності смуг поглинання характерних для коливань ОН та С - Н груп показало наявність суттєвого (до 40 см⁻¹) зміщення максимумів у бік більших частот для першого випадку, що є свідченням послаблення зв'язку гідроксильних груп із поверхнею паперу. Зміщення максимумів поглинання для зв'язків С – Н не перевищує 8 см⁻¹.

Відношення інтенсивностей вказаних смуг поглинання (I/I₀) для гідроксильних груп зростає майже в 1.1-1.9 рази, а для груп С – Н зменшується в 1.5-2.1 рази, що узгоджується зі збільшенням ступеня гідрофільності фенопластів після експозиції в умовах морського помірного клімату.

Висновки та перспективи подальших досліджень у даному напрямі. Дано порівняльну кількісну оцінку ефективності застосування тонкошарових кремнійорганічних покриттів для захисту паперу з небіленої целюлози та шаруватих фенопластів на його основі від дії сонячної радіації та комплексного впливу атмосферних факторів за показниками змочуваності поверхні субстрату водою та механічної міцності. Показано доцільність застосування метилсиліконату калію та його мідь- і цинковмісних похідних у поєднанні зі поліетил гідридсиліконом. Визначено перспективність застосування паперових матеріалів такого виду в цілях пакування та застосування в якості шаруватого наповнювача для конструкційних фенопластів.

Таблиця 2

Механічна міцність паперових матеріалів з кремнійорганічними покриттями після дії атмосферних факторів

Покриття	Сонячна радіація		Комплексна дія атмосферних факторів (фенопласт на основі паперу)	
	руйнівне зусилля на розрив, %	ПКЕЗД	межа міцності при згині, %	ПКЕЗД
Без покриття	7.1	--	52.2	--
На основі промислових к/о продуктів				
МСК	52.2	0.50	63.7	0.62
ПМГС	56.7	0.64	73.3	0.75
ПЕГС	28.7	0.57	73.3	0.71
ПМС	27.9	0.32	65.5	0.58
ПЕС	39.9	0.32	59.7	0.54
ГЕГС	39.9	0.42	65.8	0.65
На основі модифікованих к/о продуктів				
МСКМ	55.6	0.56	74.7	0.76
МСКЦ	54.7	0.55	73.9	0.75
ПМГСМ	58.0	0.54	68.7	0.72
ПЕГСМ	57.1	0.58	75.4	0.72
Двошарові				
ГЕГС/ПЕГС	56.4	0.56	83.4	0.58
ГЕГС/ПМГС	54.9	0.57	80.0	0.70
МСК/ПЕГС	56.5	0.62	76.1	0.84
МСКМ/ПЕГС	56.5	0.56	84.1	0.77
МСКЦ/ПЕГС	97.1	0.58	84.7	0.81

Таблиця 3

Зміна властивостей паперово-шаруватого фенопласту з двошаровими кремнійорганічними покриттями при дії атмосферних факторів морського клімату помірних широт після 48 місяців експозиції

Покриття	Крайовий кут змочування поверхні водою, град.	Ступінь екранування, %	Зменшення маси, %
Без покриття	59/26	--	6.5
МСК/ПЕГС	110/52	100.0/30.4	3.2
МСКМ/ПЕГС	114/58	100.0/37.1	1.8
МСКЦ/ПЕГС	115/54	100.0/32.6	3.0

ЛІТЕРАТУРА

1. Дані щодо стану світового ринку целюлози [Електронний ресурс] – Режим доступу: www.pulpandpaperline.com.
2. Астратов М. С. Технологія переробки паперу і картону. Частина I / М. С. Астратов, М. Д. Гомеля, О. М. Мовчанюк. – К. : НТУУ “КПІ”, 2007. – 231 с.
3. Брак Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям / Т. Брак, М. Гротеклаус, П. Маньке. – М. : Пэйнт Медиа, 2004 – 548 с.

4. Карякина М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М. И. Карякина. – М. : Химия, 1988. – 272 с.

5. Коптюх Л. А. Нові технології і процеси створення пакувального паперу та фільтрувального картону для харчової промисловості : автореф. дис. док. техн. наук : 05.17.22 / Коптюх Леонід Андрійович. – К., 1998. – 33с.

6. Мостика К. В. Формування властивостей водонепроникних паперових пакувальних матеріалів для кондитерських виробів : автореф. дис. канд.

техн. наук : 05.18.15 / Мостика Костянтин Вікторович. – К., 2012. – 21 с.

7. Актуальні проблеми теорії і практики експертиз товарів : матеріали IV міжнародної науково-практичної інтернет-конференції (Полтава, 20-22 березня 2017 року) / Полтавський університет економіки і торгівлі. – Полтава, 2017. – 117-119 с.

8. Пашенко А. А. Кремнийорганические покрытия для защиты от биокоррозии / А. А. Пашенко, В. А. Свидерский. – К. : Техника, 1988. – 136 с.

9. Примаков С. П. Технологія паперу і картону / С. П. Примаков, В. Н. Барбаш. – К. : ЕКМО, 2002. – 396 с.

10. Свідерський В. А. Інструментальні методи хімічного аналізу силікатних систем / В. А. Свідерський, Л. П. Черняк, В. Г. Сольник. – К. : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2017. – 172 с.

REFERENCES

1. Dani shchodo stanu svitovoho rynku tseliulozy, available at: <http://www.pulpandpaperline.com>.

2. Astratov, M. S., Gomelia, M. D. and Movchaniuk, O. M. (2007), Tekhnolohiia pererobky paperu i kartonu. Chastyna 1. NTUU "KPI", Kyiv, 231 p.

3. Brak, T., Groteklus, M. and Manke, P. (2004), Evropejskoe rukovodstvo po lakokrasochnym materialam i pokrytjam, Peint Media, M., 548 p.

4. Kariakina, M. I. (1988), Ispytanie lakokrasochnykh materialov i pokrytii, Khimiia, M., 272 p.

5. Koptiuch, L. A. (1998), Novi tekhnolohii i protsesy stvorennia pakuvalnoho paperu ta filtruvalnoho kartonu dlia kharchovoi promyslovosti : avtoreferat dys. dok. tekhn. nauk: 05.1722. Kyiv, 33 p.

6. Mostyka, K. V. (2012), Formuvannia vlastyvoitei vodopronykhnykh paperovykh pakuvalnykh materialiv dlia kondyterskykh vyrobiv : avtoreferat dys. kand. tekhn. nauk: 05.18.15. Kyiv, 21 p.

7. Aktualni problemy teorii i praktyky ekspertyz tovariv : materialy IV mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi internet-konferentsii (Poltava, 20-22 bereznia 2017 roku) / Poltavskiyi universytet ekonomiky i torhivli, Poltava, 117-119 p.

8. Pashchenko, A. A. and Svyderskiy, V. A. (1988), Kremniorganicheskie pokrytiia dlia zashchity ot biokorozii, Technica, K., 136 p.

9. Prymakov, S. P. and Barbash, V. N. (2002), Tekhnolohiia paperu i kartonu, EKMO, K., 396 p.

10. Sviderskiy, V. A., Cherniak, L. P. and Solnik, V. G. (2017), Instrumentalni metody khimichnogo analizu sylikatnyh system, KPI im. Igoria Sikorskogo, K., 172 p.