

- paper production. 3 v. V. 2. Manufacture of paper and paperboard. Part 2. Main types and properties of paper, cardboard, fiber and wood-based panels]. Politehnika, Saint Petersburg, Russia.
2. Karnauhov, A.P. (1999), *Adsorbciya. Tekstura dispersnyh i poristyh materialov* [Adsorption. The texture of dispersed and porous materials] Nauka. Sib. predpriyatje RAN, Novosibirsk, Russia.
 3. Fljate, D.M. (1976), *Svojstva bumagi* [The properties of paper], Lesnaja promyshlennost', Moscow, Russia.
 4. Puzyrjov, S.A. (1970), *Bumaga i karton kak fil'trujushhie materialy* [Paper and paperboard materials as filter] Lesnaja promyshlennost', Moscow, Russia.

УДК 620.22

НУДЧЕНКО Л. А.¹, ст. викл.; СВИДЕРСЬКИЙ В. А.¹, д.т.н., проф.;
ОСАУЛЕНКО К. В.², здобувач; МЕРЕЖКО Н. В.², д.т.н., проф.

¹ Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

² Київський національний торгово-економічний університет

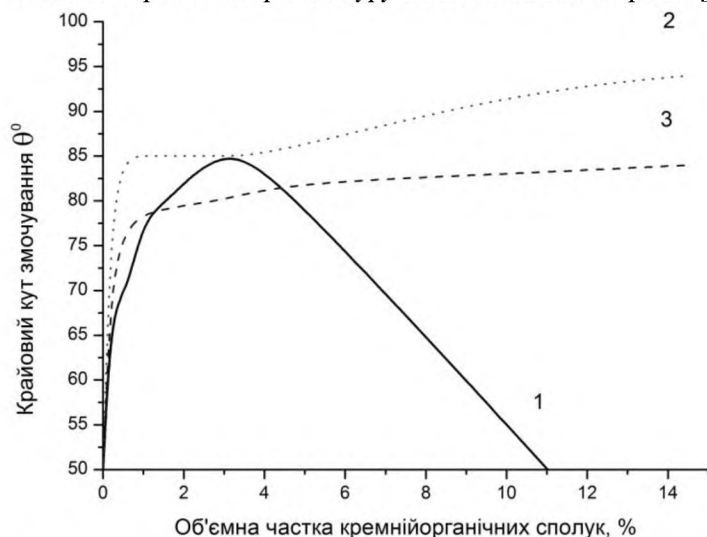
ЗАСТОСУВАННЯ КРЕМНІЙОРГАНІЧНИХ СПОЛУК ДЛЯ ЗАХИСТУ ЦЕЛЮЛОЗОВІСНИХ МАТЕРІАЛІВ

Досліджено вплив оброблення целюлозовісних матеріалів (паперу ЕН-70 і шаруватих фенопластів на його основі) кремнійорганічними сполуками різних класів.

Ключові слова: папір, шаруваті пластики, кремнійорганічні сполуки, змочування водою, фізико-механічні властивості, термостійкість.

© Нудченко Л. А., Свідерський В. А., Осауленко К. В., Мережко Н. В., 2015.

Постановка проблеми та аналіз попередніх досліджень. Сучасні композиційні матеріали завдяки своїм унікальним фізико-технічним властивостям широко застосовують у промисловості [1]. Водночас, їхнє використання обмежено недостатньою стійкістю їхніх складових під дією води, вологи й водних розчинів, сонячної радіації (особливо УФ-складової), мікроорганізмів, знакозмінних температур [2]. З огляду на це, актуальним є розроблення ефективних методів захисту композиційних матеріалів від дії згаданих факторів, зокрема шляхом застосування кремнеорганічних продуктів, що мають високу хімічну, тепло- й термостійкість та здатні зберігати колір і текстуру композиційних матеріалів [3].



1 – алкілсілксани натрію; 2 – олігоалкілгідрисилоксани;
3 – поліорганосилоксани

Рис. 1 – Крайовий кут змочування водою поверхні паперу ЕН-70, просоченого кремнійорганічними сполуками

Метою статті є порівняльна оцінка водовідштовхувальної і зміцнювальної дії кремнійорганічних продуктів на намотувальний папір і шаруваті фенопласти на його основі.

Виклад основного матеріалу. Досліджували кремнійорганічні олігомери й полімери різного складу (табл. 1, 2), папір намотувальний ЕН-70 ГОСТ 1931-64 і композити на його основі. Силоксани наносили зануренням паперу й композитів у розчини різної концентрації з наступним сушінням за температури 80 °С. Змочуваність і зміцнювальну здатність оцінювали за методиками [4].

Установлено, що гідрофобність паперу ЕН-70 неоднозначно змінюється залежно від об'ємної частки й виду застосованих кремнійорганічних препаратів (рис. 1). Крайовий кут змочування θ найінтенсивніше зростає в діапазоні концентрацій до 1 % для олігоалкілгідрисилоксанів і поліорганосилоксанів і до 3 % для

алкілсиліконатів натрію. Далі для останніх відзначається суттєве зменшення θ майже до повного змочування. Застосування інших препаратів характеризується відносно незначним збільшенням θ (до 87...94°). Така поведінка покриттів на основі алкілсиліконатів Na пояснюється зростанням кількості ОН-груп унаслідок гідролізу зв'язків $\equiv\text{Si}-\text{ONa}$ і формуванням на їхній основі гідрофільних шарів. Таким чином, область оптимальних концентрацій для формування покриттів з найбільшою гідро-фобністю має не перевищувати 3...4 % для алкілсиліконатів Na та 5...6 % для інших продуктів, що досліджувалися.

Більш детальні результати, одержані з врахуванням цих рекомендацій, наведено в табл. 1. Мінімальні крайові кути змочування зафіксовано під час використання алкілсиліконатів Na (64...68°). Для інших рідин $\theta = 78...91^\circ$. Ефект зміцнення структури паперу досягається лише в разі застосування кремнійорганічних олігомерів. При цьому руйнівне навантаження на розрив залежно від виду олігомера зростає на 7,5...21,4 % порівняно з ЕН-70 без оброблення (28 Н).

Таблиця 1 – Змочуваність поверхні водою й руйнівне навантаження на розрив паперових модельних систем, оброблених кремнійорганічними рідинами

Кремнійорганічна рідина	Крайовий кут змочування, °	Руйнівне навантаження на розрив, % від 28 Н
Без оброблення	50	100,0
Метилсиліконат натрію	68	80,4
Етилсиліконат натрію	64	80,4
Олігометилгідридсилоксан	91	96,4
Олігоетилгідридсилоксан	78	121,4
Олігоетилгідридсилоксан +тетрабутаксититан	84	107,5
Олігометилсилоксан	80	112,1
Олігоетилсилоксан	82	115,4

Оброблення паперу кремнійорганічними полімерами забезпечує нижчу гідрофобність його поверхні порівняно з низькомолекулярними сполуками ($\theta = 66...80^\circ$). При цьому всі поліорганосилоксани сприяють зміцненню його структури (руйнівне навантаження на розрив порівняно з вихідним матеріалом збільшується на 6,1...27,5 %; див. табл. 2).

Таблиця 2 – Змочуваність поверхні водою й руйнівне навантаження на розрив паперових модельних систем, оброблених поліорганосилоксанами

Поліорганосилоксани	Крайовий кут змочування, °	Руйнівне навантаження на розрив, % від 28 Н
Без оброблення	50	100,0
Поліметилсилоксан	78	123,6
Поліфенілсилоксан	77	127,5
Немодифіковані поліметилфенілсилоксани	72...79	107,1...120,7
Модифіковані поліметилфенілсилоксани	69...80	106,1...123,2
Поліетилфенілсилоксани	66...79	117,9...120,0
Поліалюмоорганосилоксани	78	111,4
Органосилікати	78	123,8
Перхлорвінілова емаль	73	121,3

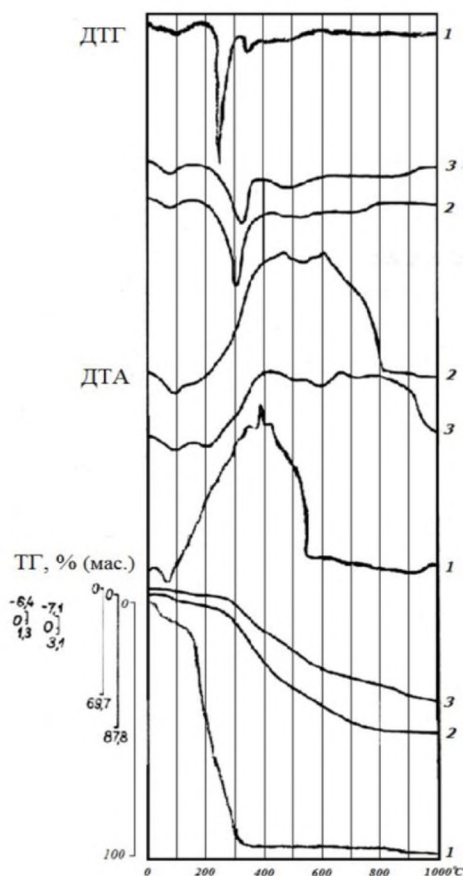
Для порівняння в табл. 2 наведено також показники для наповнених покриттів, що застосовують для захисту виробів спеціального призначення (органосилікати ОС і перхлорвінілова емаль ХВ). Для них крайові кути змочування становлять 78 і 73°, а збільшення руйнівного навантаження на розрив – 23,8 і 21,3 %.

Наведені дані ілюструють вплив просочення паперу кремнійорганічними сполуками на зміну гідрофобності й механічної міцності його поверхневого шару. Але для реальних композитів, одержаних намотуванням, наявність шаруватої структури, різних полімерних зв'язуючих і масштабний фактор дещо змінюють захисні властивості кремнійорганічних сполук (табл. 3).

Для шаруватих фенопластів слід відзначити зменшення крайових кутів змочування на 6...21° порівняно з 16...30° для паперу ЕН-70 (до 73...88° проти 66...79° для паперу). Просочення кремнійорганічними сполуками дозволяє підвищити міцність на згин фенопластів на основі ЕН-70 на 1,4...38,6 % за межі міцності на згин вихідного матеріалу 88,0 МПа. Виключенням є метилсиліконат натрію, олігоетилгідридсилоксан, деякі види немодифікованих і модифікованих поліметилфенілсилоксанів. При цьому застосування перхлорвінілової емалі не впливає на міцність, а для органосилікатних матеріалів її збільшення становить 5,4 %.

Таблиця 3 – Змочуваність поверхні водою й механічна міцність на згин композитів на основі паперу після оброблення поверхні кремнійорганічними сполуками

Кремнійорганічна сполука	Крайовий кут змочування, град.	Межа міцності під час згинання, % від 88 МПа
Без обробки	67	100,0
Метилсіліконат натрію	84	97,3
Етилсіліконат натрію	83	105,9
Олігометилгідридсілоксан	86	101,4
Олігоетилгідридсілоксан	88	95,1
Олігометилсілоксан	83	117,3
Олігоетилсілоксан	84	138,6
Поліметилсілоксан	81	108,3
Поліфенілсілоксан	82	114,6
Немодифіковані поліметилфенілсілоксани	74...81	79,3...107,8
Модифіковані поліметилфенілсілоксани	73...80	80,0...98,4
Органосилікати	79	105,4
Перхлорвінілова емаль	74	100,0



1 – фенопласт; 2 – фенопласт + поліфенілсілоксан; 3 – фенопласт + поліметилфенілсілоксан

Рис. 2 – Девиватограми композицій

Окрім відзначених особливостей оброблення кремнійорганічними сполуками підвищує термічну стійкість паперово-шаруватих фенопластів (рис. 2). Так, максимум екзотермічного ефекту термоокисної деструкції вихідного матеріалу зафіксовано за температури 390 °С, втрата маси при цьому становила майже 100 %. Найбільш інтенсивно цей процес відбувається за температури 250 °С.

Оброблення паперових фенопластів поліорганосилоксанами дозволяє змістити максимуми їхньої термоокисної деструкції у випадку поліфенілсілоксанів до 467 °С, поліметилфенілсілоксанів – до 427 °С. Втрата маси відповідно зменшується до 87,8 і 69,7 %, а максимальна інтенсивність процесу відповідає 314 і 333 °С. Тобто модифікування поверхні паперових фенопластів кремнійорганічними сполуками підвищує їхню термічну стійкість.

Висновок. На прикладі целюлозовмісних матеріалів (паперу ЕН-70 і шаруватих фенопластів на його основі) показана принципова можливість покращення їх фізико-технічних властивостей (водовідштовхування, механічної міцності, термостійкості) шляхом обробки кремнійорганічними сполуками різних видів. Дана порівняльна оцінка ефективності застосування останніх.

Список використаної літератури

1. Основы технологии переработки пластмасс / С. В. Власов, Э. Л. Калинин, Л. Б. Кандырин и др. ; под ред. В. Н. Кулезнева и В. К. Гусева. – М. : Химия, 2004. – 596 с.
2. Брок Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям / Т. Брок, М. Гротеклаус, П. Мишке. – М. : Пэйнт Медиа, 2004. – 548 с.
3. Пащенко А. А. Кремнийорганические покрытия для защиты от биокоррозии / А. А. Пащенко, В. А. Свицерский. – К. : Техніка, 1988. – 136 с.
4. Карякина М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М. И. Карякина. – М. : Химия, 1988. – 252 с.

Надійшла до редакції 19.03.2015

Nudchenko L. A., Sviderskyi V. A., Osaulenko K. V., Merezhko N. V.

USING OF SILICON-ORGANIC COMPOUNDS FOR PROTECTION OF CELLULOSE CONTAINING MATERIALS

Influence of the surface treatment by the different classes of silicon-organic compounds (sodium alkylsiliconates, oligoalkylhydridsiloxanes, oligoalkylsiloxanes, polymethyl- and polyphenylsiloxanes unmodified and modified polymethylphenylsiloxanes) on physical-technical properties of cellulose-containing materials (for example paper EN-70 and layered phenoplast based on it).

Quantitative assessment of the effectiveness of the silicon-organic products applying on the surface water-repellent properties of cellulose materials is given.

The ambiguous "wetting angle – silicon-organic products concentration" relationship in case of concentration values up to 15 % is revealed. Decrease of the surface hydrophobicity after the treatment by the solutions that contain sodium alkylsiliconates with more than 3 vol. % of latter is determined. Optimal concentrations of the investigated silicon-organic products for the paper EN-70 hydrophobization are determined. It is shown that in case of silicon-organic fluids applying values of the wetting angles increase from 50 to 64... 91 and in case of polyorganosiloxanes values increase to 66... 80 degrees. In case of organosilicates and perchlorvinyl enamel applying values of the wetting angles are 78... 73 degrees. It is observed that the surface treatments of the paper with silicon-organic fluids and polyorganosiloxanes have different influence on the mechanical tensile strength. Ultimate stress limit reduces to 20 % after the treatment by sodium alkylsiliconates and increases by 7... 21 % after the treatment by the other fluids. Polyorganosiloxanes cause a steady increase of the paper mechanical strength. Ultimate stress limit increases in 6... 27,5 % and depends on types of silicon-organic products.

Values of wetting angles of the phenoplasts treated by the silicon-organic products are equal to 73... 88 degrees compared to 67 for untreated materials. Organosilicates and perchlorvinyl enamel provides the values of wetting angles at the level of 79... 74 degrees. Application of modified and unmodified polymethylphenylsiloxanes is the least effective.

Forementioned products exhibit minimal strengthening in case of the phenoplast (ultimate flexural strength does not exceed 80 % of the untreated materials flexural strength), and at the best case, this index rises to 138,6 % (oligoethylsiloxanes). Organosilicates provide flexural strength of the painted phenoplasts at the level of 105,4 % and do not provide strengthening for perchlorvinyl enamel. Their physical-mechanical properties do not inferior to the most common perchlorvinyl and organosilicates paints (21... 24 %).

The principal possibility of increasing of the filled paper materials thermal stability by means of the surface treatment by the silicon-organic products is shown. The highest exothermic effect of the thermooxidative destruction of the phenoplast at 390 °C reduces to 467 °C after treatment by the polyphenylsiloxanes and to 427 °C – by the polymethylphenylsiloxanes. Weight losses reduce from almost 100 to 87,8 and 69,7 percent, respectively.

Keywords: paper, layered plastic, silicon-organic compounds, wetting water, physical-mechanical properties, thermal stability.

References

1. Vlasov, S.V. (2004), *Osnovy tehnologii pererabotki plastmass* [Basic technology of plastics processing], Himija, Moscow, Russia.
2. Brok, T. (2004), *Evropeiskoe rukovodstvo po lakokrasochnym materyalam y pokrytyam* [European guidance for paints and coatings], Paint Media, Moscow, Russia.
3. Paschenko, A.A. and Sviderskiy, V.A. (1988), *Kremnyjorhanycheskie pokrytya dlia zaschyty ot byokorrozyi* [Silicon organic protective coatings for biocorrosion protection], Technika, Kyiv, Ukraine.
4. Kariakyna, M.Y. (1988), *Ysptyanye lakokrasochnykh materyalov y pokrytyi* [Testing of paints and coatings], Himija, Moscow, Russia.