

УДОСКОНАЛЕННЯ СПОЖИВЧИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НЕПРОДОВОЛЬЧИХ ТОВАРІВ

УДК 667.6

Ксенія ОСАУЛЕНКО

КРЕМНІЙОРГАНІЧНІ ПОКРИТТЯ ДЛЯ ЗАХИСТУ ПАПЕРУ

Надано оцінку ефективності застосування кремнійорганічних сполук різних видів для захисту паперу на основі небіленої целюлози від дії змін температур.

Ключові слова: папір, целюлоза, кремнійорганічні сполуки та покриття, силоксани, гідрофобність, механічна міцність.

Осауленко К. Кремнійорганические покрытия для защиты бумаги. Дана оценка эффективности применения кремнийорганических соединений разных видов для защиты бумаги на основе небеленой целлюлозы от действия изменения температур.

Ключевые слова: бумага, целлюлоза, кремнійорганические соединения и покрытия, силоксаны, гидрофобность, механическая прочность.

Постановка проблеми. Збільшення частки використання матеріалів на основі рослинних полімерів, зокрема целюлози, в різних галузях промисловості зумовлює необхідність забезпечення їх ефективного захисту від дії атмосферних і експлуатаційних факторів [1]. Одним із найефективніших напрямків вирішення цієї проблеми є використання тонкошарових захисних покриттів на основі кремнійорганічних сполук різних класів [2–6]. Разом з тим, ефективно використання останніх потребує врахування цілої низки фізико-хімічних особливостей целюлозовмісних субстратів, а саме:

- високий вміст реакційноздатних ОН-груп на їх поверхні;
- підвищена гігроскопічність;
- можливість розвинених зворотніх механічних деформацій;
- відносно низька механічна міцність в тонких шарах;

© Ксенія Осауленко, 2016

- незначна стійкість до дії хімічних сполук з рН, відмінним від нейтрального;
- широка сфера функціонального використання різноманітного цільового призначення [7].

Щодо застосування кремнійорганічних продуктів, то тут можливий прояв певних особливостей. Перш за все це стосується:

- наявності різних функціональних груп у їхньому складі (ОН, ONa, ОК, SiH, тощо);
- повна хімічна інертність до взаємодії деяких видів силосанів;
- можливість прояву корозійної дії щодо целюлозовмісних субстратів;
- відносно низький рівень фізико-механічних властивостей низки кремнійорганічних сполук;
- значна залежність експлуатаційних властивостей тонкошарових кремнійорганічних покриттів від їхнього складу [6].

Саме тому в процесі розробки складу ефективних тонкошарових кремнійорганічних покриттів для захисту поверхні паперу всі ці особливості повинні бути враховані. Основне завдання полягає в розробці оптимального варіанта поєднання високої реакційної здатності поверхні целюлозовмісних субстратів із особливостями хімічного складу силосанів і різних методів їх направленою керування.

Мета роботи – оцінка ефективності застосування тонкошарових кремнійорганічних покриттів для захисту поверхні паперу з урахуванням особливостей складу та фізико-хімічних властивостей силосанів.

Матеріали та методи. Об'єкт дослідження – папір з небіленої целюлози (об'ємна маса 800 кг/м^3 , руйнівне зусилля в поперечному напрямі не менше 3.34 кг/см^2), захищений покриттям на основі кремнійорганічних сполук різного складу та структури. Застосовані кремнійорганічні продукти детально описано в [6–9].

Дослідження водовідштовхуючих і механічних властивостей та комплексний термічний аналіз, проведений у відповідності з вимогами, що викладені в [4; 7].

Вплив змін температури здійснювався за такою схемою [10]:

- від'ємні температури ($-56 \text{ }^\circ\text{C}$ (350 год) $\rightarrow -66 \text{ }^\circ\text{C}$ (100 год) $\rightarrow -50 \text{ }^\circ\text{C}$ (350 год));
- циклічна зміна температур ($-50 \text{ }^\circ\text{C}$ (5 год) $\rightarrow +65 \text{ }^\circ\text{C}$ (5 год), усього 400 год);
- роса та іній (один цикл $-20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ (2 год) \rightarrow кімнатна температура (3 год), усього 50 циклів);
- підвищені температури ($+56 \text{ }^\circ\text{C}$ (350 год) $\rightarrow +60 \text{ }^\circ\text{C}$ (100 год) $\rightarrow +50 \text{ }^\circ\text{C}$ (350 год)).

Результати досліджень. Ефективність застосування тонкошарових кремнійорганічних покриттів для захисту поверхні целюлозо-

вмісних субстратів оцінювалася за результатами зміни їх водовідштовхуючих властивостей (крайовий кут змочування поверхні водою і ступінь екранування) та механічної міцності під час розтягування. Вибір таких показників дає змогу в комплексі оцінити основні споживні властивості паперу, захищеного покриттям на основі силосанів.

Аналіз отриманих даних в частині зміни водовідштовхуючих властивостей поверхні паперу ЕН-70 після обробки кремнійорганічними сполуками свідчить про однозначне зростання його гідрофобності. Значення крайового кута змочування водою зростають від 60 до 77–95 °, а ступінь екранування становить 61.2–85.9 % (табл. 1).

Таблиця 1

Зміна водовідштовхуючих властивостей паперу *

Покриття	Зміна властивостей після дії				Вихідний матеріал
	від'ємних температур	циклічної зміни температур	роси та інею	підвищених температур	
Необроблений матеріал	75/–	73/–	72/–	77/–	60/–
Метилсиліконат калію	82/68.0	86/73.5	77/61.2	77/61.2	85/72.1
Поліметилгідрид-силосан	98/90.0	92/81.8	94/84.5	96/87.3	88/76.1
Поліетилгідрид-силосан	87/74.9	87/74.9	92/81.8	88/76.1	95/85.9
Поліметилсилосан	89/77.6	84/70.8	94/84.5	87/74.9	80/62.5
Поліетилсилосан	87/74.9	87/74.9	94/84.5	89/77.6	82/68.0
Гідролізат етилсилікату	84/70.8	82/68.0	84/70.8	85/72.1	77/61.2
Гідролізат тетрабутилтитану	94/84.5	86/73.5	84/70.8	88/76.1	84/70.8

*В чисельнику – крайовий кут змочування поверхні паперу водою, град., в знаменнику – ступінь екранування, %.

Найбільш ефективно застосування поліетилгідридсилосану – основний структурно утворюючий фрагмент покриття $C_2H_5 - Si - H$. Мінімальну ефективність зафіксовано при використанні гідролізату етилсилікату – базовий фрагмент структури $C_2H_5O - Si - OH$.

У процесі впливу температурних змін за різними варіантами відмічено незначне погіршення змочування водою поверхні вихідного паперу до рівня 72–77 °. Кремнійорганічні покриття при цьому ведуть себе неоднозначно. Стабільно погіршується гідрофобність при використанні поліетилгідридсилосану (від 95 до 87–92°) та метилсиліконат калію (від 85 до 77–82°). Причому характер температурних змін проявляється теж неоднозначно. У першому випадку найбільш несприятливо діють від'ємні температури та циклічна зміна температур, а в другому – роса, іній і підвищені температури.

Використання усіх інших сполук супроводжується стабільним зростанням гідрофобності обробленого паперу в процесі дії змін температур. Найефективніше в цьому випадку застосування поліметилгідридсилоксану. Значення крайових кутів змочування водою поверхні становлять 92–96°, а ступінь екранування 81.8–90.0 % відповідно проти 88° і 76.1 % в контролі.

Аналіз зміни рівня руйнівного зусилля на розрив у поперечному напрямі паперу, обробленого кремнійорганічними сполуками, після дії зміни температур уможлиблює більш диференційовано класифікувати ступінь впливу останніх (табл. 2). Установлено, що використання силоксанів, окрім метилсіліконат калію, дає змогу підвищити механічну міцність паперу до 15.4 % (поліетилсилоксан). Негативний ефект застосування алкілсіліконатів лужних металів пояснюється деструктивною дією лужних сполук у їхньому складі [5].

Таблиця 2

Зміна руйнівного зусилля на розрив у поперечному напрямі паперу (%)

Покриття	Вихідний матеріал	Зміна руйнівного зусилля після дії			
		від'ємних температур	циклічної зміни температур	роси та інею	підвищених температур
Необроблений матеріал	100.0	79.3	72.9	82.9	108.2
Метилсіліконат калію	80.4	108.0	78.9	104.4	128.9
Поліметилгідрид-силоксан	101.2	85.6	82.6	109.6	116.1
Поліетилгідрид-силоксан	99.3	84.5	82.0	115.8	143.9
Поліметилсилоксан	112.1	84.7	73.2	94.6	113.7
Поліетилсилоксан	115.4	72.5	74.3	93.8	111.4
Гідролізат етилсілікату	107.6	87.4	97.2	102.4	116.7
Гідролізат тетрабутилтитану	113.6	89.6	103.8	106.0	136.8

Щодо температурного впливу, то слід відмітити підвищений спад механічної міцності після дії від'ємних температур і циклічної зміни температур.

Найменш ефективним при цьому є застосування поліметил- і поліетилсилоксанів, тобто сполук, що не містять у своєму складі реакційноздатних груп.

Аналогічні закономірності спостерігаються і після дії роси, інею та підвищених температур. Таку специфіку дії можливо пояснити наявністю ефекту "замаслювання" без хімічної взаємодії з поверхнею субстрату [8].

Таким чином, за результатами оцінки зміни гідрофобності й механічної міцності паперу ЕН-70 на основі небіленої целюлози з кремнійорганічними тонкошаровим покриттям після дії змін температур за різними варіантами, встановлено переважаючу доцільність використання сполук зі реакційноздатними групами в складі останніх.

Підґрунтям до такого висновку слугують і порівняльні дані комплексного термічного аналізу вихідного паперу та обробленого метилсиліконатом калію (табл. 3).

Таблиця 3

Результати повного термічного аналізу паперу

Вихідний папір			Папір, оброблений метилсиліконатом калію		
ДТА	ТГ	ДТГ	ДТА	ТГ	ДТГ
Незначний екзотермічний ефект при 100 °С, який трансформується в ендоефект при 234 °С. Від 340 °С розвивається інтенсивний екзоефект із максимумом при 447 °С (26 ум. од.) та 667 °С (35 ум. од.)	Втрати маси (%): 5.5 (до 260 °С); 60.0 (260–410 °С); 80.0 (410–467 °С); 95 – загальна втрата	Незначна втрата маси (на 2 %) при 100 °С. Втрата маси в інтервалі від 200 до 410 °С (60 %)	Незначні екзо- (100 °С) та ендотермічні (178, 267 °С) ефекти. Інтенсивний екзотермічний ефект із максимумом при 422 °С (32 ум. од.), (початок 267 і завершення 510 °С). Малоінтенсивні екзо- (583 °С) та ендотермічні (661 °С) ефекти	Втрати маси (%): 2.0 (до 247 °С); 20.0 (247–410 °С); 83.5 (410–600 °С); 92.0 – загальна втрата	Інтенсивна втрата маси в інтервалах температур 200–630 °С. Максимальна при 410 °С (20 %)

За даними диференційного термічного аналізу (ДТА), початок термоокиснювальної деструкції в першому випадку починається від 234 °С, а в другому – від 267 °С. Більш відчутна різниця зафіксована по втраті маси (криві термогравіметрії) (ТГ). Вихідний папір втрачає до 60 %, а після гідрофобізації до 20 % в інтервалі температур до 410 °С. Загальна втрата маси становить відповідно 95 і 92 %.

Щодо даних диференційної термогравіметрії (ДТГ), то слід відмітити, що при ідентичності положення температурних екстремумів (410 °С) їх інтенсивність для паперу без обробки в 1.6 раза вища. Отже, за результатами визначення теплоємності та маси паперу в процесі нагріву встановлено позитивний вплив кремнійорганічних сполук на прикладі метилсиліконату калію на термостійкість останнього.

Висновки. Наведено результати порівняльної ефективності застосування кремнійорганічних сполук різних складу, структури й реакційної здатності для захисту паперу ЕН-70 на основі небіленої целюлози за рівнем зміни гідрофобності поверхні й механічної міцності в процесі дії від'ємних і підвищених температур, їх циклічної зміни, роси та інею. Показано доцільність використання силоксанів зі реакційноздатними групами в їхньому складі (Si-OH, Si-H, Si-OR та інші).

Установлено принципову можливість підвищення термостійкості паперу шляхом обробки кремнійорганічними сполуками.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Дані щодо стану світового ринку целюлози. URL : <http://www.pulprandpaperonline.com> (дата звернення: 05.10.2016).
2. Свидерский В. А., Караваев Т. А. Состояние, структура и перспективы развития лакокрасочной продукции в Украине. Лакокрасочные материалы и их применение. 2010. № 9. С. 8—16.
3. Ламбурн Р. Лакокрасочные материалы и покрытия. Теория и практика. СПб. : Химия, 1991. 512 с.
4. Пащенко А. А., Свидерский В. А. Кремнийорганические покрытия для защиты от биокоррозии. Киев : Техника, 1988. 136 с.
5. Мережко Н. В. Властивості та структура наповнених кремнійорганічних покриттів. Київ : Київ. нац. торг.-екон. ун-т, 2000. 257 с.
6. Пащенко А. А., Свидерский В. А. Полифункциональные элементорганические покрытия. Київ : Вища шк., 1987. 197 с.
7. Брак Т., Гротеклаус М., Мишке П. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям ; под ред. У. Цорля. М. : Пейнт-Медиа, 2004. 550 с.
8. Вакула В. Л., Притыкин Л. М. Физическая химия адгезии полимеров. М. : Химия, 1984. 221 с.
9. Варшавець П. Г., Свідерський В. А., Черняк Л. П. Керамічна цегла з модифікованою поверхнею. Київ : Знання, 2016. 182 с.
10. Карякина М. И. Испытания лакокрасочных материалов и покрытий. М. : Химия, 1988. 272 с.

Стаття надійшла до редакції 10.10.2016.

Osaulenko K. Silicone covers for paper protection.

Background. Increased usage of materials based on plant polymers in particular cellulose in different industries requires to increase their resistance to the action of atmospheric and operation factors. One of the most effective solution to this problem is the use of thin silicone coatings of different classes.

The aim of the work is to evaluate the efficiency of the use of such coatings to protect the surface of the paper, taking into account characteristics of the composition and physic-chemical properties of silicates.

Material and methods. Research is based on cellulose paper which is protected with thin siloxanes of different structure. The study of water-repellent mechanical

properties in the course of action of the temperature change was carried out using the relevant technical standards.

Results. Quantitative assessment of the level of hydrophobicity and surface and mechanical capacity of paper with silicone coating under the influence of temperature changes was done. The most effective compounds were defined. Principle possibility of increasing the thermal stability of cellulose-paper by modifying the siloxanes was shown.

Conclusion. The study shows the results of the comparative effectiveness of the use of silicone compounds of different composition, the structure's reaction ability to protect the EH-70 paper based on unbleached pulp by the level of changes of the surface hydrophobicity and mechanical power during the action of different temperatures, their cyclic changes, dew and frost. Siloxanes efficiency was demonstrated with reactive groups of the composition (Si-OH, Si-H, Si-OR etc.).

Keywords: paper, cellulose, silicone compositions and coatings, siloxanes, hydrophobicity, mechanical strength.

REFERENCES

1. *Dani* shhodo stanu svitovogo rynku celjulozy. URL : <http://www.pulpandpaperonline.com> (data zvernennja: 05.10.2016).
2. *Sviderskij V. A., Karavaev T. A.* Sostojanie, struktura i perspektivy razvitija lakokrasochnoj produkcii v Ukraine. Lakokrasochnye materialy i ih primenenie. 2010. № 9. S. 8—16.
3. *Lamburn R.* Lakokrasochnye materialy i pokrytija. Teorija i praktika. SPb. : Himija, 1991. 512 s.
4. *Pashhenko A. A., Sviderskij V. A.* Kremnijorganicheskie pokrytija dlja zashhity ot biokorrozii. Kiev : Tehnika, 1988. 136 s.
5. *Merezhko N. V.* Vlastyvoli ta struktura napovnenyh kremnijorganichnyh pokryttiv. Kyi'v: Kyi'v. nac. torg.-ekon. un-t, 2000. 257 s.
6. *Pashhenko A. A., Sviderskij V. A.* Polifunkcional'nye jelementorga-nicheskie pokrytija. Kyi'v: Vishha shk., 1987. 197 s.
7. *Brak T., Groteklaus M., Mishke P.* Evropejskoe rukovodstvo po lako-krasochnym materialam i pokrytijam ; pod red. U. Corllja. M. : Pejnt-Media, 2004. 550 s.
8. *Vakula V. L., Pritykin L. M.* Fizicheskaja himija adgezii polimerov. M. : Himija, 1984. 221 s.
9. *Varshavec' P. G., Sviders'kyj V. A., Chernjak L. P.* Keramichna cegla z modyfikovanoju poverhneju. Kyi'v : Znannja, 2016. 182 s.
10. *Karjakina M. I.* Ispytanija lakokrasochnyh materialov i pokrytij. M. : Himija, 1988. 272 s.