

УДК 676.064.1; 674:678.02(075.8)

DOI: 10.18698/2542-1468-2017-6-68-72

СОСТАВ ДЛЯ ГИДРОФОБИЗАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

С.М. Тарасов, М.В. Лопатников, А.Ю. Гранкин, П.К. Леонтьев, И.В. Грачева

МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), 141005, Московская область, г. Мытищи, ул. 1-я Институтская, д. 1

smtarasoff@mail.ru

При решении задач, связанных с разработкой экологически безопасных и высокоэффективных составов для придания гидрофобности целлюлозным и древесным материалам, возникает вопрос о возможности замены традиционно используемых компонентов с целью качественного улучшения свойств существующих материалов на основе целлюлозы и композиционных материалов на основе древесины. В данной работе решаются задачи, связанные с: повышением гидрофобизирующей эффективности состава для придания гидрофобности целлюлозным и древесным материалам; снижением расхода стабилизатора за счет его более эффективного действия при стабилизации состава в слабокислой среде при $\text{pH} = 5,5 \dots 6,0$; улучшением осаждения и удержания катионных дисперсных частиц состава на целлюлозном волокне; повышением эффективности состава при pH до 8,0; увеличением механической прочности целлюлозного материала при его формовании в нейтральной и слабощелочной среде; уменьшением отрицательного влияния на белизну целлюлозного материала; увеличением длительности срока хранения готовой бумаги. Решение поставленных задач обеспечивается тем, что в качестве главной гидрофобизирующей основы разработанного состава используются канифоль (живичная, живичная модифицированная, талловая или талловая модифицированная), парафин, а также алкиламидопропилбетаины высших жирных кислот. Приводятся данные, которые свидетельствуют о том, что применение разработанного гидрофобизирующего состава не оказывает выраженного отрицательного эффекта на физико-механические свойства офсетной бумаги. При незначительном снижении разрывной длины возрастает стойкость поверхности бумаги к выщипыванию, которая важна при офсетной печати. Приведенные данные могут быть использованы в технологии изготовления промышленно вырабатываемых бумаги и картона для повышения их качественных показателей и замены импортных гидрофобизирующих составов на отечественные инновационные разработки.

Ключевые слова: целлюлоза, древесные композиционные материалы, гидрофобизирующая эффективность, алкиламидопропилбетаин

Ссылка для цитирования: Тарасов С.М., Лопатников М.В., Гранкин А.Ю., Леонтьев П.К., Грачева И.В. Состав для гидрофобизации целлюлозных материалов // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2017. Т. 21. № 6. С. 68–72. DOI: 10.18698/2542-1468-2017-6-68-72

Разработка новых и улучшение качества существующих целлюлозных и древесных композиционных материалов является одним из приоритетных направлений МГУЛ (ныне — Мытищинский филиал МГТУ им. Н.Э. Баумана) [1]. Это отражено во многих научных работах, выполненных сотрудниками университета [2, 3].

Состав для гидрофобизации целлюлозных материалов

Данная работа является продолжением исследований авторов в области разработки экологически безопасных и высокоэффективных составов для придания гидрофобности целлюлозным и древесным материалам [4].

Формулы и рецептуры составов запатентованы [5]. Составы в зависимости от их назначения могут содержать канифоль талловую модифицированную, парафин, талловые жирные кислоты и стабилизатор, в качестве которого используются лаурилсульфат натрия, лауретсульфат натрия, кокоамидопропилбетаин или кокоамидопропиламинохлорид [6–8].

Ранее разработанные авторами составы обладали недостатками, которые были выявлены в результате лабораторных исследований и

опытно-промышленных испытаний. К наиболее распространенным недостаткам относятся: 1) относительно малое содержание канифоли и, как следствие, недостаточно высокая гидрофобизирующая эффективность; 2) высокое содержание стабилизатора; 3) использование в композиции состава только талловой модифицированной канифоли, что ограничивает его применение; 4) наличие в составе талловых жирных кислот, имеющих сравнительно невысокую гидрофобизирующую эффективность, но способных при определенных условиях вызывать ряд производственных проблем: нарушение обезвоживания бумаги в сеточной части буммашины, «смоляные затруднения», особенно при плохом качестве производственной воды [9] и используемых коагулянтов [10]; 5) резкое снижение гидрофобизирующей эффективности состава при $\text{pH} > 6,5$.

Цель работы

Задачи, решаемые в данной работе, заключаются в следующем: повышение гидрофобизирующей эффективности состава; снижение расхода стабилизатора за счет его более эффективного действия при стабилизации состава в слабокислой среде при $\text{pH} = 5,5 \dots 6,0$; улучшение осажде-

ния и удержания катионных дисперсных частиц состава на целлюлозном волокне; по-вышение эффективности при pH до 8,0; увеличение механической прочности целлюлозного материала при его формовании в нейтральной и слабощелочной среде; уменьшение отрицательного влияния на белизну целлюлозного материала; увеличение длительности срока хранения готовой бумаги.

Решение поставленных задач обеспечивается тем, что в качестве главной гидрофобизирующей основы разработанного состава используются канифоль (живичная, живичная модифицированная, талловая или талловая модифицированная) и парафин. Состав стабилизирован в слабокислой среде и дополнительно содержит алкиламидопропилбетаины высших жирных кислот в следующем соотношении компонентов, масс. %:

Канифоль.....	62–69
Парафин,%	8–16
Алкиламидопропилбетаины высших жирных кислот, %.....	17–23

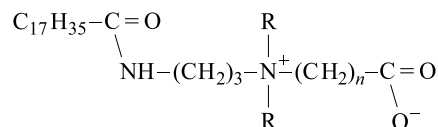
Указанные выше сорта канифоли часто используются для гидрофобизации целлюлозных материалов, так как применение талловой немодифицированной канифоли весьма ограничено. Водные дисперсии канифоли отличаются трудностью приготовления и низкой стабильностью, а в виде натриевого мыла эта канифоль недостаточно эффективна и имеет повышенную чувствительность к солям жесткости воды. В разработанном составе канифоль находится в дисперсном виде. Используется живичная канифоль сосновая марки А (российского или китайского производства) и ее модификации, что важно при гидрофобизации бумаги, для которой нормируется показатель «белизна». Для всех остальных видов целлюлозных и древесных композиционных материалов может применяться канифоль практически любой марки, например, талловая, экстракционная и их модификации.

Для гидрофобизации целлюлозных материалов важно иметь стабильный состав поставляемых промышленных партий, которые должны соответствовать требованиям ГОСТ или ТУ.

Парафин придает целлюлозному материалу высокую гидрофобность и повышает его эксплуатационные свойства, но при высоком содержании отрицательно влияет на механическую прочность материала. Помимо усиления гидрофобизирующей эффективности разработанного состава, парафин облегчает диспергирование талловой модифицированной канифоли.

Алкиламидопропилбетаины высших жирных кислот представляют собой полусинтетические продукты — смесь бетаинов на основе амидов

растительных жирных кислот. Они оказывают на водные дисперсии канифоли достаточно хорошее стабилизирующее действие, не склонны к гидролизу. Алкиламидопропилбетаины вырабатываются из смеси различных жирных кислот, в том числе ненасыщенных, поэтому содержат примеси, способные с течением времени окисляться. Рассмотрим в качестве примера формулу амидопропилбетаина стеариновой кислоты. Она может быть следующей:



Здесь R может быть: —H
—CH₃
—C₂H₅

$n = 2, 3, 4$ (чаще всего).

Алкиламидопропилбетаины высших жирных кислот рекомендуются для стабилизации составов на основе канифоли, предназначенных для гидрофобизации широкого ассортимента бумаги и картона. Наиболее эффективно их применение для целлюлозных материалов, содержащих в композиции вторичное волокнистое сырье.

В предлагаемом гидрофобизирующем составе использовались алкиламидопропилбетаины высших жирных кислот различных зарубежных и отечественных производителей.

Результаты и обсуждение

Разработанный гидрофобизирующий состав представляет собой сложную многокомпонентную дисперсию, размеры частиц которой могут варьироваться от коллоидных (< 0,1 мкм) до микрогетерогенных (> 1 мкм) со средним размером около 1 мкм (при концентрации 1 % и менее). При концентрации гидрофобизирующего состава более 25 % его дисперсия представляет собой твердый гель со слабо выраженными текучими свойствами, который при разбавлении и перемешивании вновь восстанавливает жидкое дисперсное состояние.

Компоненты состава: канифоль 9 г (64,3 %); парафин 2 г (14,3 %); алкиламидопропилбетаины 3 г (21,4 %); серная кислота для доведения состава до pH = 5,5...6,0.

Методика приготовления состава. Алкиламидопропилбетаины загружают в предварительно взвешенный стакан объемом 250 мл, доливают около 150 мл дистиллированной воды, ставят на водяную баню, включают нагрев и перемешивание с помощью механической мешалки. Температура в стакане постепенно доводится до 85...90 °C с максимальным темпом нагрева.

Смесь твердых канифоли и парафина помещают в фарфоровую емкость и нагревают до

полного сплавления компонентов с образованием однородного маслянистого расплава ($t \approx 120 \text{ }^\circ\text{C}$). Расплав необходимо постепенно вводить в стакан с алкиламидопропилбетаином, так как резкий ввод всей массы расплава может привести к вскипанию смеси и выплеску ее через край стакана.

Сразу после ввода смеси канифоли и парафина в стакане образуется однородная дисперсия с желтоватым оттенком. Значение рН дисперсии доводят до значения 5,5...6,0 добавлением небольшого количества серной кислоты (обычно от одной до нескольких капель в зависимости от концентрации кислоты). При достижении указанного значения рН возможно осветление дисперсии. Затем проводят интенсивное перемешивание дисперсии при температуре 85...90 °С в течение не менее 1 ч, что необходимо для достижения ее однородности.

Для получения дисперсии необходимой концентрации (25 % и более) производят ее выпаривание при тех же условиях. Обычно выпаривание прекращают при сильном возрастании вязкости дисперсии, делающем затруднительным ее дальнейшее перемешивание (при концентрации дисперсии выше 30 %). Время выпаривания обычно составляет 1...2 ч.

При достижении вязкости дисперсии, когда перемешивание еще возможно, но уже становится затруднительным, нагрев выключают, горячую воду из водяной бани сливают, после чего наполняют ее холодной водой. Через 5 мин операцию повторяют до 5 раз для постепенного охлаждения готовой дисперсии. Процесс заканчивают при температуре готовой дисперсии около 35 °С.

Общая продолжительность процесса в зависимости от требуемой концентрации готового состава составляет от 3 до 4 ч.

Апробация полученного состава. В качестве ближайшего аналога был выбран один из представителей семейства канифольных гидрофобизирующих составов «Сакоцелл», производимый

для российского рынка по финской лицензии.

Изготавливалась пробная лабораторная партия бумаги офсетной № 1 массой 70 г/м² зольностью 10 % со следующим составом по волокну: целлюлоза сульфатная хвойная беленая — 50 %, степень помола — 30 °ШР; целлюлоза сульфатная лиственная беленая — 50 %, степень помола — 32 °ШР. Изготовление офсетной бумаги № 1 на лабораторном листоотливном аппарате включает следующие этапы:

1. Роспуск волокнистого материала (целлюлозы) в воде с образованием водно-волокнутой суспензии.

2. Введение в водно-волокнутую суспензию минерального наполнителя (каолина).

3. Введение в водно-волокнутую суспензию химических добавок в следующем порядке и со следующими расходами по сухому веществу: катионный крахмал — 5 кг/т; гидрофобизирующий состав — 10 кг/т; сульфат алюминия — 30 кг/т.

4. Корректировка рН водно-волокнутой суспензии добавкой серной кислоты или гидроксида натрия до необходимого значения (рН = 6,5 и рН = 7,5).

5. Формование бумажного полотна путем фильтрации водно-волокнутой суспензии через сетку листоотливного аппарата с образованием на сетке мокрого бумажного полотна.

6. Прессование бумажного полотна, заключающееся в механическом отжиме воды из него при помощи специального валика.

7. Сушка бумажного полотна при температуре около 95 °С в течение 7 мин.

Свойства офсетной бумаги, изготовленной с использованием предлагаемого состава и ближайшего аналога, представлены в таблице.

Данные таблицы свидетельствуют о том, что использование разработанного гидрофобизирующего состава не оказывает выраженного отрицательного эффекта на физико-механические

Т а б л и ц а

Свойства офсетной бумаги
Offset paper properties

Состав для обработки	Показатель					
	Разрывная длина, м	Степень проклейки, мм	Поверхностная впитываемость, г/м ²	Влагопрочность, %	Выщипывание, м/с	Излом, ч.д.п.
рН = 6,5						
Без реагентов	4000	0,2	70	5	2,0	4
Предлагаемый состав	3900	2,0	8	7	2,3	4
Ближайший аналог	3900	2,0	10	8	2,2	4
рН = 7,5						
Без реагентов	4100	0,2	70	5	2,1	5
Предлагаемый состав	4000	1,8	14	6	2,3	5
Ближайший аналог	4000	0,8	40	5	2,2	4

свойства офсетной бумаги. При незначительном снижении разрывной длины несколько возрастает стойкость поверхности к выщипыванию, имеющая большое значение при офсетной печати.

При pH = 6,5 физико-механические показатели бумаги, изготовленной с использованием предлагаемого состава и ближайшего аналога, существенно не различаются, хотя отмечена несколько более выраженная гидрофобизирующая эффективность предлагаемого состава (значение поверхностной впитываемости 8 г/м² против 10 г/м² у ближайшего аналога).

При pH = 7,5 ближайший аналог не показал удовлетворительной гидрофобизирующей эффективности (значения степени проклейки и поверхностной впитываемости ниже установленных нормативами), в то время как предлагаемый состав проявил достаточную эффективность в этих условиях. При использовании же современных коагулянтов (полигидроксихлориды алюминия взамен его сульфата) от предлагаемого состава следует ожидать еще более высокой действенности, так как новые коагулянты эффективны в нейтральной и слабощелочной среде.

Выводы

Результаты данной работы могут быть использованы в технологии изготовления промышленно вырабатываемых бумаги и картона для повышения их качественных показателей и замены импортных гидрофобизирующих составов на отечественные инновационные разработки.

Сведения об авторах

Тарасов Сергей Михайлович — канд. техн. наук, доцент МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), smtarasoff@mail.ru

Лопатников Михаил Викторович — канд. техн. наук, доцент МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), lopatnikov@mgul.ac.ru

Гранкин Александр Юрьевич — программист управления образовательных технологий МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), grankin@bmstu.ru

Леонтьев Павел Константинович — студент МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), pashe11@yandex.ru

Грачева Ирина Владимировна — студентка МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), irena.magic@yandex.ru

Список литературы

- [1] Обливин А.Н., Лопатников М.В. Теоретические основы формирования композиционных материалов на древесных наполнителях // Вестник МГУЛ — Лесной вестник, 2014. № 2 (101). С. 103–108.
- [2] Вьюнков С.Н. Технология древесных плит с использованием связующего на основе жидкого стекла: Дис. ... канд. техн. наук. СПб., 1999. 109 с.
- [3] Тарасов С.М. Полиоксихлорид алюминия в технологии целлюлозных композиционных материалов: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МГУЛ, 2004. 163 с.
- [4] Non-organic/polymer fiber composite and method of making same: United States Patent 5091252, 1992. 10 p.
- [5] Состав для гидрофобизации целлюлозных материалов Пат. 2334037 Российская Федерация / С.М. Тарасов.; заявитель и патентообладатель МГУЛ. № 2007106660/12, заявл. 22.02.2007, опубликован 20.09.08. Бюл. № 26.
- [6] Culita D.C., Marinescu G., Bleotu C., Chifiriuc M.C., Tudose M., Musuc A.M., Somacescu S., Munteanu C. Multifunctional Silver Nanoparticles-Decorated Silica Functionalized with Retinoic Acid with Anti-Proliferative and Antimicrobial Properties // J. Inorganic and Organo-metallic Polymers and Materials, 2016, v. 26, no. 5, pp. 1043–1052.
- [7] Sathees K.S., Kanagaraj G. Investigation of Characterization and Mechanical Performances of Al₂O₃ and SiC Reinforced PA6 Hybrid Composites // J. Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2016, v. 26, no. 4, pp 788–798.
- [8] Modiri S. Synthesis of an Organic–Inorganic Alq₃-Based Hybrid Material by Sol–Gel Method // J. Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2015, v. 25, no. 4, pp 680–686.
- [9] Park W. Synthesis of Multifunctional Silica Composites Encapsulating a Mixture Layer of Quantum Dots and Magnetic Nanoparticles // J. Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2014, v. 24, no. 1, pp 78–86.
- [10] Zamani F., Izadi E. Synthesis and Characterization of Copper (II)–Cysteine / SiO₂–Al₂O₃ as an Efficient and Reusable Heterogeneous Catalyst for the Oxidation of Aromatic Alcohols // J. Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2013, v. 23, no. 6, pp 1501–1510.

Статья поступила в редакцию 30.08.2017 г.

COMPOSITION FOR HYDROPHOBIZATION OF CELLULOSIC MATERIALS

S.M. Tarasov, M.V. Lopatnikov, A.Yu. Grankin, P.K. Leontyev, I.V. Gracheva

BMSTU (Mytishchi branch), 1 st. Institutskaya, 141005, Mytishchi, Moscow reg., Russia

smtarasoff@mail.ru

Solving problems related to the development of ecologically safe and highly effective compositions for imparting water repellency to cellulosic and wood materials, the question about the possibility of replacing the traditionally used components for qualitative improvement of properties of existing materials based on cellulose and wood based composite materials arises. In this paper, the authors addressed the challenges associated with improving the efficiency of hydrophobizing composition to impart the hydrophobicity of cellulose and wood materials; reducing the consumption of stabilizer due to its more effective action in the stabilization of the composition in a slightly acidic environment at pH = 5,5–6,0; to improve the deposition and retention of cationic dispersed particle composition on cellulose fiber; increasing the efficiency of the composition at pH to 8,0; increase the mechanical strength of the cellulose material during its formation in neutral and slightly alkaline environment; decrease the negative impact on the whiteness of the cellulose material; increasing the duration of the shelf life of the finished paper. The solution posed by the authors of the tasks is ensured by the fact, as the main framework developed hydrophobizing composition used rosin (gum, modified gum, tall oil or modified tall oil), paraffin, and higher fatty acids of alkylamidopolyamine. The authors present data that suggests that the use of the developed hydrophobe effect of ion composition has no pronounced negative effect on the physic-mechanical offset printing paper. With a slight reduction in breaking length increases the surface resistance of the paper to the plucking, which is important in offset printing. The given data can be used in technology of manufacturing of industrially produced paper and paperboard to enhance their quality indicators and replacement of import waterproofing compounds in the domestic innovative developments.

Keywords: cellulose, wood composite materials, repellent efficacy, alkylamidopoly-amine

Suggested citation: Tarasov S.M., Lopatnikov M.V., Grankin A.Yu., Leontyev P.K., Gracheva I.V. *Sostav dlya gidrofobizatsii tsellyuloznykh materialov* [Composition for hydrophobization of cellulosic materials]. *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2017, vol. 21, no. 6, pp. 68–72. DOI: 10.18698/2542-1468-2017-6-68-72

References

- [1] Oblivin A.N., Lopatnikov M.V. *Teoreticheskie osnovy formovaniya kompozitsionnykh materialov na drevesnykh napolnityakh* [Theoretical bases of forming composite materials on wood fillers] *Moscow state forest university bulletin – Lesnoy vestnik*, 2014, no. 2 (101), pp. 103–108.
- [2] V'yunkov S.N. *Tekhnologiya drevesnykh plit s ispol'zovaniem svyazuyushchego na osnove zhidkogo stekla* [Technology of wood boards using a binder based on liquid glass. Cand. Sci. (Tech.) diss.]. SPb., 1999, 109 p.
- [3] Tarasov S.M. *Polioksidhlorid alyuminiya v tekhnologii tsellyuloznykh kompozitsionnykh materialov* [Polyoxychloride of aluminium in technology of cellulose-content composite materials. Cand. Sci. (Tech.) diss.]. Moscow, MSFU Publ., 2004. 163 p.
- [4] Non-organic/polymer fiber composite and method of making same: United States Patent 5091252, 1992. 10 p.
- [5] *Sostav dlya gidrofobizatsii tsellyuloznykh materialov* [Composition for hydrophobization of cellulosic materials]. Pat. 2334037 Russian Federation. S.M. Tarasov. The applicant and the owner of the MGUH. No. 2007106660/12; Claimed. 22.02.007; Publ. 20.09.2008. Bul. no. 26.
- [6] Culita D.C., Marinescu G., Bleotu C., Chifriuc M.C., Tudose M., Musuc A.M., Somacescu S., Munteanu C. Multifunctional Silver Nanoparticles-Decorated Silica Functionalized with Retinoic Acid with Anti-Proliferative and Antimicrobial Properties. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2016, v. 26, no. 5, pp. 1043–1052.
- [7] Sathees K.S., Kanagaraj G. Investigation of Characterization and Mechanical Performances of Al₂O₃ and SiC Reinforced PA6 Hybrid Composites. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. July 2016, v. 26, no. 4, pp. 788–798.
- [8] Modiri S. Synthesis of an Organic–Inorganic Alq₃-Based Hybrid Material by Sol-Gel Method. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2015, v. 25, no. 4, pp. 680–686.
- [9] Park W. Synthesis of Multifunctional Silica Composites Encapsulating a Mixture Layer of Quantum Dots and Magnetic Nanoparticles. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2014, v. 24, no. 1, pp. 78–86.
- [10] Zamani F., Izadi E. Synthesis and Characterization of Copper (II)–Cysteine / SiO₂–Al₂O₃ as an Efficient and Reusable Heterogeneous Catalyst for the Oxidation of Aromatic Alcohols. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2013, v. 23, no. 6, pp. 1501–1510.

Authors' information

Tarasov Sergey Mikhaylovich — Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor of BMSTU (Mytishchi branch), smtarasoff@mail.ru

Lopatnikov Mikhail Viktorovich — Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor of BMSTU (Mytishchi branch), lopatnikov@mgul.ac.ru

Grankin Alexandr Yuryevich — programmer of educational technology control of BMSTU (Mytishchi branch), grankin@mgul.ac.ru

Leontyev Pavel Konstantinovich — student of BMSTU (Mytishchi branch), pashe11@yandex.ru

Gracheva Irina Vladimirovna — student of BMSTU (Mytishchi branch), irena.magic@yandex.ru

Received 30.08.2017