

УДК 676.038; 676.273.3

Н. В. Жолнерович, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);
Н. В. Черная, доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой (БГТУ);
Я. В. Касперович, магистрант (БГТУ);
Ф. Н. Капуцкий, доктор химических наук, академик (НИИ ФХП БГУ);
Д. И. Шиман, кандидат химических наук, старший научный сотрудник (НИИ ФХП БГУ)

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА НА СВОЙСТВА БУМАГИ

Установлено влияние условий получения упрочняющих добавок на основе сополимеров стирола и малеинового ангидрида на изменение физико-механических свойств бумаги. Полученные продукты полностью растворимы в воде и имеют анионный характер. Большой анионный характер имеет частично омыленный образец. Результаты термогравиметрического анализа показали, что большей устойчивостью к термохимической деструкции обладает полностью омыленный образец. При этом энергия активации составляет 117,2 кДж/моль.

The influence of the conditions for obtaining reinforcing additive based on a copolymer of styrene and maleic anhydride is established to change the physical and mechanical properties of paper. The obtained products are completely soluble in water and have an anionic character. Greater anion character is partially saponified sample. The results of thermogravimetric analysis showed that the greater resistance to thermochemical degradation has a saponified sample. In this case, the activation energy is 117.2 kJ/mol.

Введение. Существующая тенденция роста использования вторичного волокна в композиции бумаги обуславливает необходимость разработки и применения новых высокоэффективных химических вспомогательных веществ в композиции бумажной массы для упрочнения широкого ассортимента выпускаемой продукции. Используемые в настоящее время вещества данного назначения, широко представленные на современном рынке, характеризуются различной эффективностью действия и в некоторых случаях достигаемое повышение и стабилизация физико-механических свойств остаются явно недостаточными.

Возможность применения новых веществ на основе сополимеров стирола и малеинового ангидрида в композиции бумаги обусловлена, с одной стороны, требованием высокой растворимости полученных продуктов в воде, с другой – эффективностью их упрочняющего действия в сочетании с другими процессными химикатами. Поэтому обоснованность их использования для упрочнения бумаги основывается на установлении влияния условий получения исследуемых веществ на эффективность их упрочняющего действия, что и являлось целью настоящей работы.

Основная часть. Получение новых вспомогательных химических веществ, представляющих собой сополимеры стирола и малеинового ангидрида, выполнено сотрудниками в лаборатории катализа полимеризационных процессов НИИ ФХП БГУ.

Одним из требований, обуславливающих возможность использования таких добавок в производстве бумаги, является их способность растворяться в воде. Повышение растворимости полученных продуктов возможно путем их омыления, например щелочью (NaOH). Учитывая эти аспекты, сотрудниками НИИ ФХП БГУ были синтезированы образцы добавок, отличающихся степенью омыления полученных сополимеров. Их характеристика представлена в таблице.

Условиями синтеза обусловлено получение добавок анионного характера, структурная формула которых представлена на рис. 1. Полученные продукты были полностью растворимы в воде, имели рН, равный 7,84 и 8,56 соответственно, и использовались в виде 1%-ных водных растворов, дозируемых в проклеенную бумажную массу. Следует отметить при этом, что большой анионный характер имеет частично омыленный образец.

Характеристика исследуемых образцов сополимеров стирола и малеинового ангидрида

Наименование образца	Модифицирующий агент	$n\text{NaOH}/n\text{ROH}$	Молекулярная масса (M_n), у. е.	Отношение среднечисловой (M_n) к средневесовой (M_w) молекулярной массе, M_n/M_w	Содержание малеинового ангидрида, мол. %
Образец № 1	NaOH	1/3	5500	1,6	19
Образец № 2		1/1			

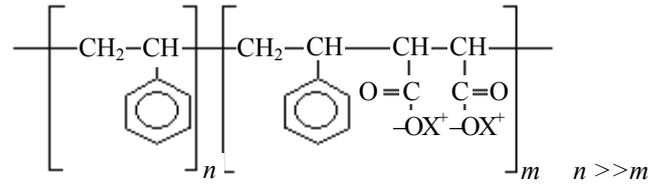


Рис. 1. Структурная формула исследуемых сополимеров стирола

Для оценки влияния условий омыления полученных продуктов на их свойства выполнен термогравиметрический анализ исследуемых образцов. Из полученных данных (рис. 2–3) видно, что термоокислительная деструкция исследуемых сополимеров происходит ступенчато по мере повышения температуры. Процесс протекает с по-

глощением тепла, т. е. является эндотермическим. Полученные результаты свидетельствуют о различном составе исследуемых добавок, отличающихся степенью омыления полученных продуктов.

Как видно из рис. 2 и 3, на кривой, характеризующей скорость потери массы, четко прослеживаются три пика.

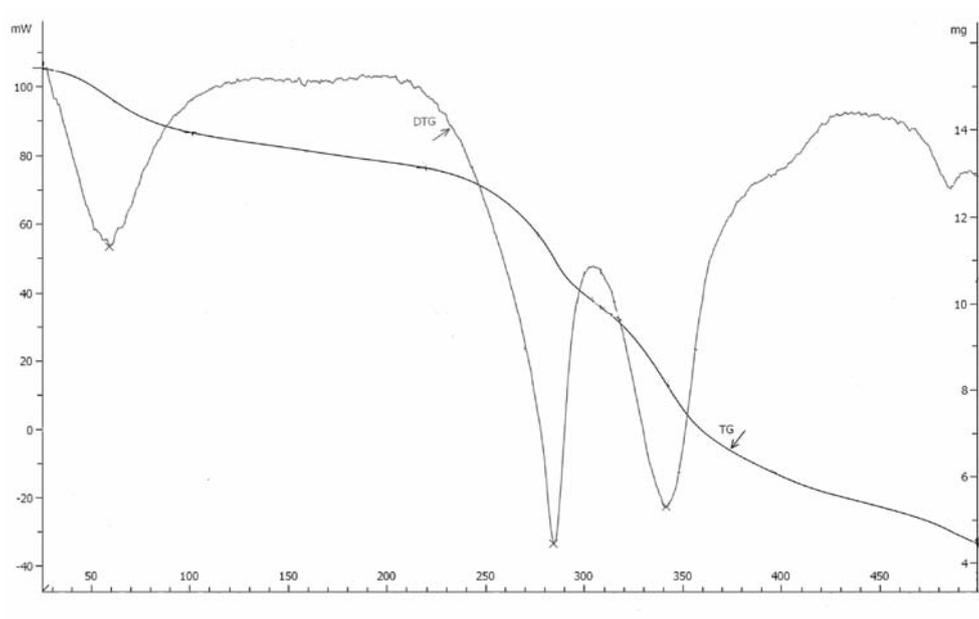


Рис. 2. Термограмма исследуемого образца добавки № 1

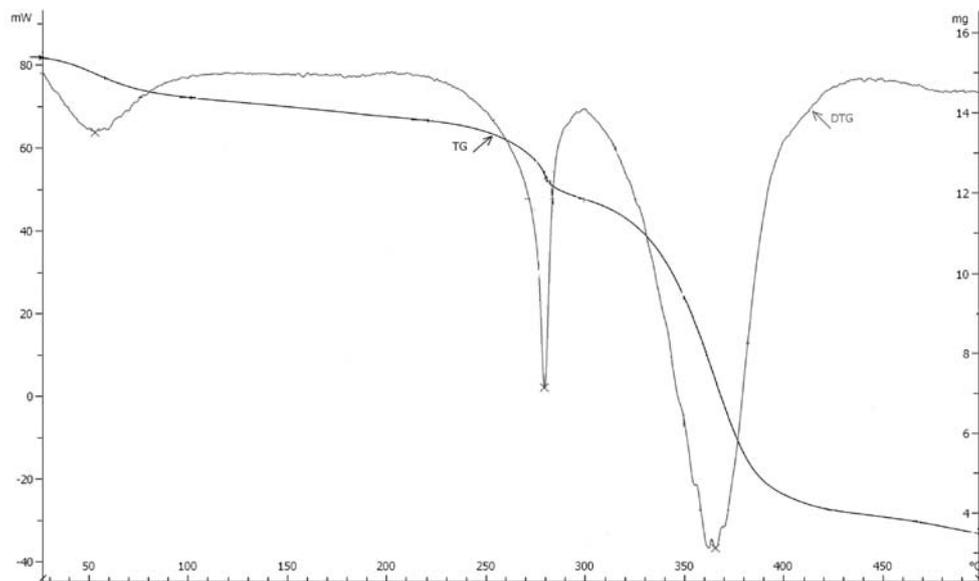


Рис. 3. Термограмма исследуемого образца добавки № 2

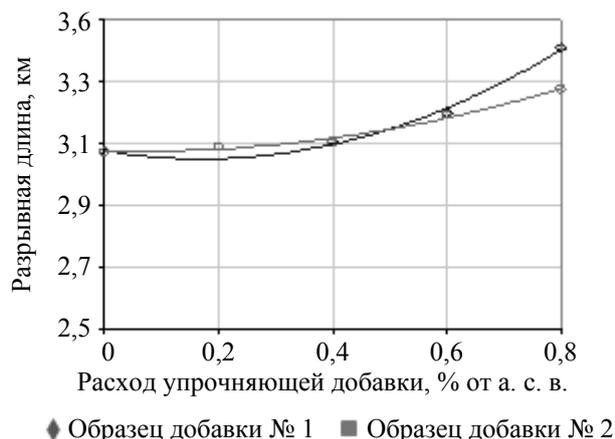


Рис. 4. Изменение разрывной длины образцов бумаги в зависимости от вида упрочняющей добавки

Первый пик, довольно незначительный, обусловлен испарением остаточной влаги в образцах и деструкцией низкомолекулярных фракций сополимера. Область второго пика, вероятно всего, связана с деструкцией стирольного участка полимерной цепи, в то время как третий пик характеризует деструкцию блоков стирол – малеиновый ангидрид. Причем температура разрушения стирольной цепи для частично омыленного образца незначительно сдвинута в область меньших значений температур ($T = 289,89^{\circ}\text{C}$), а непосредственная деструкция блоков стирол – малеиновый ангидрид происходит при значениях температуры 345,69 и 368,30 $^{\circ}\text{C}$ для частично и полностью омыленного образцов добавок соответственно. Анализ полученных результатов термогравиметрического анализа (рис. 2 и 3) показал существенное различие в структуре получаемых продуктов.

Основным параметром термогравиметрического анализа является энергия активации термохимической деструкции (E_d), которую определяли по методу Бройдо, модифицированному применительно к полимерам Н. Р. Прокопчук [1]. Так, энергия активации, необходимая для начала деструкции стирольной цепи исследуемых добавок, для частично и полностью омыленного образцов составляет 88,2 и 86,6 кДж/моль соответственно.

Для разрушения блоков стирол – малеиновый ангидрид необходима энергия 92,6 и 117,2 кДж/моль соответственно.

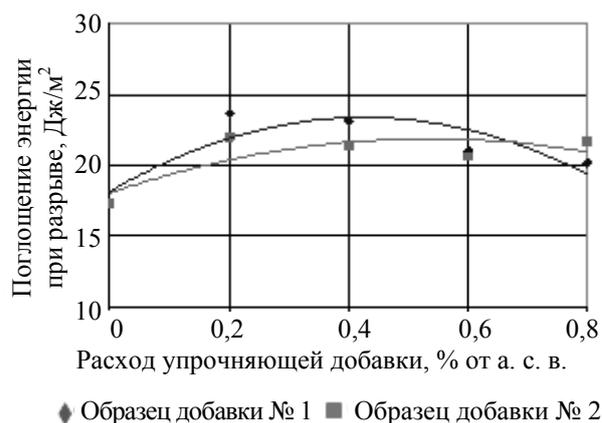


Рис. 5. Изменение поглощения энергии при разрыве образцов бумаги в зависимости от вида упрочняющей добавки

Для оценки влияния полученных добавок на физико-механические свойства бумаги были изготовлены образцы бумаги из 100%-ной макулатуры (степень помола 40 $^{\circ}$ ШР). Бумажная масса содержала в композиции катионный крахмал в сочетании с проклеивающим веществом на основе АКД. Полученные результаты изменения разрывной длины и поглощения энергии при разрыве образцов бумаги представлены на рис. 4 и 5.

Как видно из представленных данных, характер изменения разрывной длины и поглощения энергии при разрыве для обоих исследуемых образцов добавок совпадает. Однако несколько больший эффект достигается при использовании в композиции бумажной массы частично омыленного образца, что, вероятно, связано с его более высоким электроотрицательным зарядом.

Заключение. Таким образом, установлено влияние условий получения упрочняющих добавок на основе сополимеров стирола и малеинового ангидрида на изменение физико-механических свойств бумаги. Кроме того, следует отметить, что степень омыления полученных сополимеров влияет на термическую устойчивость упрочняющих добавок.

Литература

1. Прокопчук, Н. Р. Определение энергии активации деструкции полимеров по данным термогравиметрии / Н. Р. Прокопчук // Пластические массы. – 1983. – № 10. – С. 24–25.

Поступила 05.03.2013