

ITANA RADOVANOVIĆ<sup>1</sup>  
KATARINA JEREMIĆ<sup>2</sup>  
SLOBODAN JOVANOVIĆ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Süddeutsches  
Kunststoff-Zentrum, Würzburg

<sup>2</sup>Tehnološko–metalurški fakultet,  
Univerzitet u Beogradu, Beograd

NAUČNI RAD

574.538+678-13:676.01+678.061

## SINTEZA KOPOLIMERA STIRENA I ETILHEKSIL-METAKRILATA ZA PRIMENU KAO LEPILA PRI PROIZVODNJI PAPIRA

*U okviru ovoga rada prikazani su eksperimentalni rezultati dobijeni izučavanjem emulzione kopolimerizacije ST i EHA u prisustvu katjonske i smeše katjonske i nejonske PAM. Kalijum–persulfat je korišćen kao inicijator, a heksadeciltrimetilamonijum–hlorid kao katjonska i etoksilovani benzenalkan (Triton, N-101) kao nejonska PAM. Ispitan je uticaj koncentracije inicijatora, površinski aktivnih materija i temperature na prinos kopolimera i stabilnost dobijenog proizvoda. Metodom elektroforeze određeno je da su čestice sintetizovanog kopolimera pozitivno naelektrisane i da imaju zeta potencijal od  $2,5 \cdot 10^{-2}$  V, koji obezbeđuje jednogodišnju stabilnost disperzije kopolimera. Pored toga, kvalitativno je određena mogućnost hidrofobizacije celuloznih vlakana disperzijom sintetizovanog poli(ST-co-EHA)-a, i pokazano da bi se disperzija sintetizovanog poli(ST-co-EHA)-a mogla koristiti za površinsko i lepljenje u masi papira od primarnih celuloznih vlakana.*

Jedan od najznačajnijih aditiva koji se dodaju masi papira pri proizvodnji grafičkih papira i papira i kartona za ambalažu, u cilju poboljšanja njihovih svojstava i prilagođavanja nameni su lepila [1]. Razlikuju se lepila za lepljenje mase i površine papira. Pri lepljenju papira dolazi do hidrofobizacije hidrofilnih celuloznih vlakana papira, čime se sprečava spontano prodiranje vode u papir i obezbeđuje njegova dimenziona stabilnost, kao i štamparska svojstva.

Od ukupne količine lepila, koja se koriste pri proizvodnji papira i kartona, 83 mas.% koristi se za lepljenje mase, a 13 mas.% za lepljenje površine. Za lepljenje papira u masi najznačajnije lepilo predstavljaju kolofonijum i njegovi derivati. Razlog tome leži u činjenici da je kolofonijum prirodni, a samim tim i biorazgradivi "ekološki" proizvod. Za lepljenje papira u masi na drugom mestu po potrošnji je alkilketendimer – AKD i njegovi derivati, a zatim sledi alkenilanhidrid ćilibarne kiseline – ASA i sve više i neki kopolimeri stirena i estara akrilne kiseline [2]. Za lepljenje površine papira najčešće se koriste sintetski alternirajući kopolimer stirena i anhidrida maleinske kiseline, kao i kopolimeri stirena i nekih estara akrilne kiseline koji se sintetizuju postupkom emulzione kopolimerizacije.

Kopolimeri stirena (ST) i etilheksilakrilata (EHA) sintetizovani emulzionom kopolimerizacijom u prisustvu kombinacije anjonskih i nejonskih površinski aktivnih materija (PAM) se već godinama direktno koriste u industriji boja i lakova [3]. Čestice poli(ST-co-EHA) sintetizovane na opisani način su negativno naelektrisane. Kada se takav kopolimer

dodaje u masu papira u cilju lepljenja, odnosno delimične hidrofobizacije papira, konstatovano je da značajan deo dodatog kopolimera prolazi kroz sito papir mašine i ne zadržava se u masi papira. Razlog tome je činjenica da su i celulozna vlakna negativno naelektrisana. Ovaj problem su firme za proizvodnju aditiva za papir rešile tako što emulzionu kopolimerizaciju ST i EHA izvode u prisustvu katjonskih PAM. Pri tome se dobijaju pozitivno naelektrisane čestice kopolimera, koje se prema očekivanju mnogo bolje vezuju za celulozna vlakna [4]. O ovakvom izvođenju emulzione kopolimerizacije ST i EHA u dostupnoj literaturi nema dovoljno podataka.

U okviru ovoga rada prikazani su eksperimentalni rezultati dobijeni izučavanjem emulzione kopolimerizacije ST i EHA u prisustvu katjonske i smeše katjonske i nejonske PAM. Izučen je uticaj koncentracije inicijatora, površinski aktivnih materija i temperature na prinos kopolimera i stabilnost dobijenog proizvoda. Proveren je znak naelektrisanja čestica i kvalitativno je određena mogućnost lepljenja, odnosno hidrofobizacije celuloznih vlakana sintetizovanim poli(ST-co-EHA)-om.

### EKSPERIMENTALNI DEO

U okviru eksperimentalnog rada korišćene su sledeće hemikalije: stiren (Duga, Beograd), etilheksilakrilat (Duga, Beograd), kalijum–persulfat (Aldrich), heksadeciltrimetilamonijumhlorid, E<sub>1</sub> (Aldrich), etoksilovani benzenalkan (Triton N-101), E<sub>2</sub> (Aldrich), hlorovodonična kiselina (Zorka, Šabac).

Reakcija kopolimerizacije je izvođena u standardnom laboratorijskom reaktoru, koji je snabdeven mešalicom, povratnim hladnjakom, levkom za ukapavanje monomera i otvorom za uvođenje azota. Sastav reakcione smeše od 130 g vode, 31,5 g stirena, 16,0 g etilheksil–akrilata i 0,23 g HCl (36 mas.%) bio je

Adresa autora: S. Jovanović, Tehnološko–metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Karnegijeva 4, Srbija

E-mail: boba@tmf.bg.ac.yu

Rad primljen: jun 5, 2007.

Rad prihvaćen: jul 15, 2007.

konstantan pri svim eksperimentima, kao i broj obrtaja mešalice ( $n = 250$  obrt./min). Variran je udeo inicijatora i površinski aktivnih materija u reakcionoj smeši, kao i vreme i temperatura polimerizacije. Prinos kopolimera je određivan gravimetrijski. Iz reakcione smeše je posle izabranih vremena polimerizacije pomoću pipete uziman uzorak od 4 do 5 cm<sup>3</sup> i iz njega je izdvojen nastali kopolimer taloženjem pomoću petostruko veće zapremine etanola. Posle pretaložavanja, izdvojeni kopolimer je sušen do konstantne mase, a zatim mu je određen granični viskozitetni broj.

Granični viskozitetni broj sintetizovanih kopolimera određivan je pomoću Ubelodeovog viskozimetra u toluenu kao rastvaraču pri temperaturi od 25 °C.

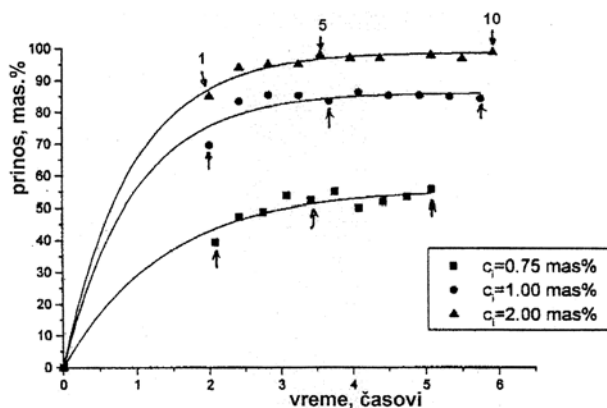
Znak naelektrisanja i vrednost zeta-potencijala čestica sintetizovanog kopolimera određivan je pomoću elektroforeze [5].

Kvalitativna procena mogućnosti lepljenja (hidrofobizacije) celuloznih vlakana pomoću sintetizovanog poli(ST-co-EHA)-a izvedena je na sledeći način. Komad filter papir (Nr. 589 Schwarzband  $\varnothing$  7 cm) je pomoću pincete potapan u disperziju sintetizovanog kopolimera u vodi sa izabranim udelom kopolimera i odmah vađen i sušen do konstantne mase pri temperaturi od 40 °C. Na uzorcima osušenog filter papira perom je povlačena linija od crnog tuša dužine oko 2 cm i praćeno je razlivanje tuša u zavisnosti od koncentracije kopolimera u korišćenju disperziji kopolimera za obradu filter papira.

## REZULTATI I DISKUSIJA

U cilju određivanja optimalne koncentracije inicijatora (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) pri radikalnoj emulzionoj kopolimerizaciji ST i EHA, izvedena su tri eksperimenta kopolimerizacije. Pri ovim eksperimentima osnovni sastav reakcione smeše koji je naveden u eksperimentalnom delu rada nije menjan, a količina PAM u reakcionoj smeši je iznosila  $E_1 = 3,6$  g i  $E_2 = 1,5$  g. Menjana je samo koncentracija inicijatora u granicama od 0,75 do 2,0 mas.% u odnosu na vodenu fazu. Pri ovim eksperimentima, smeša monomera je ukapavana u reaktor u kome se već nalazila vodena faza sa emulgatorima i inicijatorom pri temperaturi od 80 °C. Vreme ukapavanja monomera je iznosilo dva časa, a zatim je na već opisani način određivan prinos polimera u zavisnosti od vremena polimerizacije. Dobijeni rezultati su prikazani na slici 1.

Kao što se vidi na slici 1, samo pri koncentraciji inicijatora od 2,00 mas.% u odnosu na vodenu fazu, dobijen je maksimalni prinos kopolimera, pa su dalji eksperimenti kopolimerizacije izvođeni pri ovoj ili višim koncentracijama inicijatora. Sva tri eksperimenta emulziona kopolimerizacije ST i EHA su dala proizvode kod kojih ni posle tri meseca stajanja nije došlo do formiranja taloga i pored toga što su u dva ekspe-



Slika 1. Zavisnost prinosa poli(ST-co-EHA)-a od vremena kopolimerizacije pri različitim koncentracijama inicijatora (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) [ $E_1=3,6$  g i  $E_2=1,5$  g;  $T_p = 80$  °C,  $n = 250$  obrt./min] Figure 1. Dependence of the yield of poly(styrene-co-EHA) on time of copolymerization at different concentrations of initiator (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) [ $E_1=3.6$  g and  $E_2=1.5$  g;  $T_p = 80$  °C,  $n = 250$  rpm]

rimenta ostvareni maksimalni stepeni konverzije od 55,8 i 84,5 mas.%.

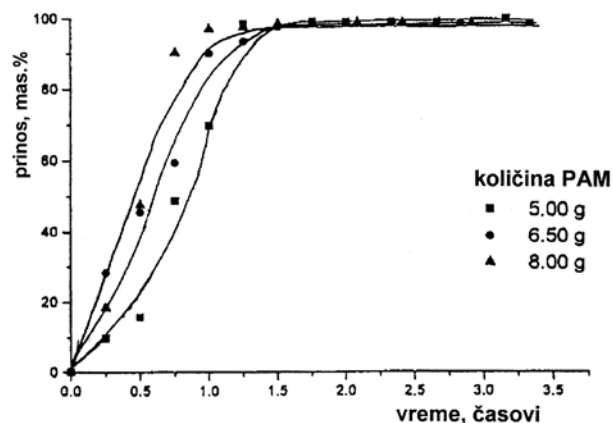
Svakom prvom, petom i desetom uzorku kopolimera (obeleženi na slici 1), koji je uziman iz reakcione smeše, posle izdvajanja i sušenja određivan je granični viskozitetni broj,  $\eta$ , u toluenu pri 25 °C. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 1.

Tabela 1. Vrednosti graničnog viskozitetnog broja,  $\eta$ , uzoraka poli(ST-co-EHA)-a uzimanih iz reakcione smeše posle različitih vremena polimerizacije (obeleženi na slici 1) Table 1. Values of the limiting viscosity number,  $\eta$ , of the samples of poly(styrene-co-EHA) taken from the reaction mixture after different times of polymerization (the samples are marked in Figure 1)

	$\eta$ , cm <sup>3</sup> /g		
	$C_i = 0,75$ mas. %	$C_i = 1,00$ mas. %	$C_i = 2,00$ mas. %
Uzorak 1	84,2	55,8	40,3
Uzorak 5	84,1	57,0	41,3
Uzorak 10	85,0	56,4	41,2

Kao što se vidi u tabeli 1, granični viskozitetni broj sintetizovanog poli(ST-co-EHA)-a opada sa porastom koncentracije inicijatora i ne menja se sa prinosom, kao i pri drugim radikalnim polimerizacijama vinilnih monomera u slučaju kada nema pojave "gel-efekta".

U cilju određivanja uticaja koncentracije PAM na odigravanje emulziona kopolimerizacije ST i EHA, korišćen je samo heksadeciltrimetilamonijum-hlorid, odnosno katjonska PAM. Izvedena su tri eksperimenta kopolimerizacije pri kojima su sastav reakcione smeše, temperatura i broj obrtaja mešalice bili konstantni, a masa PAM u reakcionoj smeši je



Slika 2. Zavisnost prinosa od vremena kopolimerizacije ST i EHA pri različitim koncentracijama PAM ( $E_1$ ) u reakcionoj smeši ( $T_p = 80^\circ\text{C}$ ,  $n = 250$  obrt./min,  $C_i = 2.6$  mas.%)  
 Figure 2. Dependence of the yield on time of copolymerization of ST and EHA at different concentrations of PAM ( $E_1$ ) in the reaction mixture ( $T_p = 80^\circ\text{C}$ ,  $n = 250$  rpm,  $C_i = 2.6$  mass%)

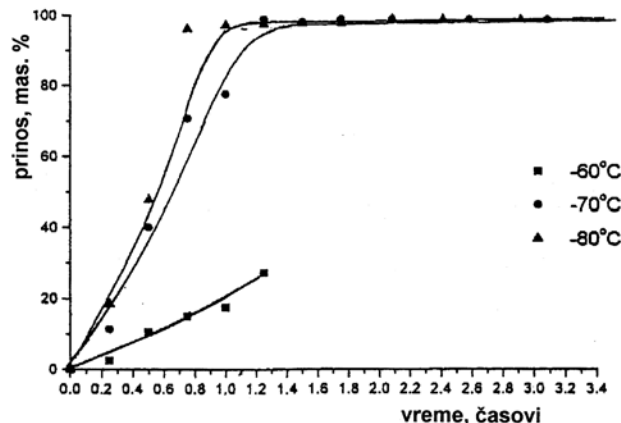
iznosila 5,00; 6,50 i 8,00 g, respektivno. Pri ovim eksperimentima smeša monomera nije ukapavana u reaktor dva časa već je dodata odjedanput. Ovo je bilo moguće zato što je u preliminarnim eksperimentima utvrđeno da se i pri ovakvom izvođenju eksperimenta temperatura reakcije smeše praktično ne menja u toku kopolimerizacije. Dobijeni rezultati su prikazani na slici 2.

Kao što se vidi na slici 2, brzina kopolimerizacije ST i EHA pri istoj temperaturi i koncentraciji inicijatora raste sa povećanjem udela PAM u reakcionoj smeši. To je posledica povećanja broja micela sa povećanjem koncentracije PAM, odnosno povećavanja broja "mikroreaktora" u reakcionoj smeši u kojima se odigrava reakcija kopolimerizacije. Uzorcima dobijenim pri stepenu konverzije od oko 50 mas.% i pri maksimalnom stepenu konverzije u sva tri eksperimenta kopolimerizacije određene su vrednosti graničnog viskozitetnog broja i konstatovano je da vrednosti  $\eta$  za sve uzorke imaju praktično istu vrednost koja iznosi  $22,3 \pm 2,0$  cm<sup>3</sup>/g.

U cilju određivanja uticaja temperature na brzinu emulzione kopolimerizacije ST i EHA, izvedeni su eksperimenti kopolimerizacije pri temperaturama od 60, 70 i 80 °C. Pri ovim eksperimentima sastav reakcione smeše nije menjan. Kao i u prethodnoj seriji eksperimenata, korišćena je samo katjonska PAM ( $E_1$ ). Dobijeni rezultati su prikazani na slici 3.

Na slici 3 se vidi da se reakcija kopolimerizacije ST i EHA pri temperaturi od 60 °C, pod navedenim uslovima odigrava vrlo sporo, pa zbog toga nije vođena do kraja. Pri temperaturi od 70 i 80 °C praktično se već posle četrdeset, odnosno sedamdeset i pet minuta dostiže maksimalan prinos kopolimera.

Na osnovu dobijenih rezultata izabrani su optimalni uslovi izvođenja reakcije kopolimerizacije ST i



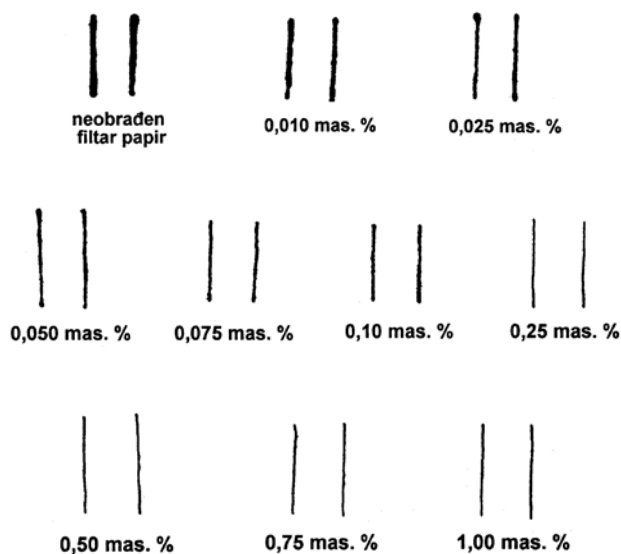
Slika 3. Zavisnost prinosa od vremena kopolimerizacije ST i EHA pri različitim temperaturama ( $C_i = 2,6$  mas.%,  $n = 250$  obrt./min, masa  $E_1 = 8,0$  g)  
 Figure 3. Dependence of the yield on time of copolymerization of ST and EHA at different temperatures ( $C_i = 2.6$  mass.%,  $n = 250$  rpm, mass  $E_1 = 8.0$  g)

EHA:  $m_{\text{H}_2\text{O}} = 130$  g,  $m_{\text{ST}} = 31,5$  g,  $m_{\text{EHA}} = 16,0$  g,  $C_i = 2,0$  mas.% u odnosu na vodenu fazu,  $c_{\text{PAM}} = 5$  mas.% u odnosu na vodenu fazu,  $T_p = 70^\circ\text{C}$ ,  $n = 250$  obrt./min. Pod ovim uslovima izvedena su dva eksperimenta kopolimerizacije. Sintetizovani uzorci poli(ST-co-EHA)-a, koji sadrže 25 mas.% suve supstance, imaju vrlo dobru stabilnost zato što ni posle godinu dana stajanja pri sobnoj temperaturi nije došlo do formiranja taloga.

Na osnovu određenog smera kretanja čestica kopolimera u polju jednosmernog električnog napona (eksperiment elektroforeze) konstatovano je da su čestice kopolimera, prema očekivanju, pozitivno naelektrisane. Iz određene brzine kretanja pozitivno naelektrisanih čestica kopolimera u električnom polju izračunata je vrednost njihovog zeta-potencijala. Dobijeno je da je  $\xi = 2,5 \cdot 10^{-2}$  V, čime se objašnjava postojanost disperzije sintetizovanog poli(ST-co-EHA).

U cilju kvalitativne procene mogućnosti hidrofobizacije celuloznih vlakana izvedeni su eksperimenti u kojima je pod standardnim uslovima nanošena linija tuša na čist filter papir (Nr. 589 Schwarzband) i na isti filter papir obraden disperzijom sintetizovanog poli(ST-co-EHA)-a sa različitim udelima čvrste supstance, koji su se kretali od 0,010 do 1,00 mas.%. Dobijeni rezultati su prikazani na slici 4.

Kao što se vidi na slici 4, pri obradi uzorka filter papira disperzijom poli(ST-co-EHA)-a, u kojoj je udeo kopolimera 0,25 mas.% i veći, više ne dolazi do razlivanja linije tuša. To ukazuje da je pri navedenim uslovima obrade i datom udelu kopolimera u disperziji došlo do zadovoljavajuće hidrofobizacije filter papira i da bi sintetizovani poli(ST-co-EHA) mogao da se koristi ne samo za površinsko, već i za lepljenje papira od primarnih celuloznih vlakana u masi.



Slika 4. Razlivanje linije tuša na neobrađenom filter papiru i filter papiru obrađenom disperzijom sintetizovanog poli(ST-co-EHA)-a čiji se udeo u disperziji kretao od 0,010 do 1,00 mas.%, kao što je to naznačeno na slici

Figure 4. Spreading of ink line on untreated filter paper and filter paper treated by dispersion of synthesized poly(ST-co-EHA), whose fraction in the dispersion varied from 0.010 to 1.00 mass%, as it is marked in figure

## ZAKLJUČCI

Razrađena je emulziona kopolimerizacija stirena i etilheksil-akrilata u prisustvu katjonske površinski aktivne materije i na taj način dobijena disperzija poli(ST-co-EHA)-a sa pozitivno naelektrisanim česticama i vrednošću ceta-potencijala od  $\xi = 2,5 \cdot 10^{-2}$  V, koja obezbeđuje jednogodišnju stabilnost disperzije.

Pokazano je da bi sintetizovana disperzija poli(ST-co-EHA) mogla uspešno da se koristi za površinsko i lepljenje u masi papira izrađenog od primarnih celuloznih vlakana.

## LITERATURA

- [1] F. Wulsch, Hilfsmittel und ihre Anwendung in der Papiererzeugung, s. 77, Günter-Staib Verlag, Biberach, 1966.
- [2] M. Prinz, W.-S. Schulz, Wochenblatt für Papierfabrikation, **134** (22) (2006) 1329.
- [3] W. Keim, KUNSTSTOFFE – Synthese, Herstellungsverfahren, Apparaturen, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2006
- [4] [www.basf.de/paper](http://www.basf.de/paper); [www.ashland.com](http://www.ashland.com)
- [5] Lj. Vračar, D. Jovanović, A. Despić, V. Dražić, K. Jeremić, S. Zečević, S. Jovanović, M. Maksimović, B. Nikolić, D. Ovcin, D. Šepa, Eksperimentalna fizička hemija, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1996, s. 228.

## SUMMARY

### SYNTHESIS OF COPOLYMER OF STYRENE AND ETHYLHEXYLMETHACRYLATE FOR THE APPLICATION AS SIZING AGENT DURING PAPER PRODUCTION

(Scientific paper)

Itana Radovanović<sup>1</sup>, Katarina Jeremić<sup>2</sup>, Slobodan Jovanović<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Süddeutsches Kunststoff-Zentrum, Würzburg

<sup>2</sup>Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade

Experimental results obtained during investigation of emulsion copolymerization of styrene (ST) and ethylhexylmethacrylate (EHA) in the presence of cationic or mixtures of cationic and nonionic surfactants are presented in this paper. Potassium persulfate is used as an initiator and hexadecyltrimethylammonium chloride as cationic and ethoxylated benzenealkane (Triton, N-101) as nonionic surfactant. The influence of concentration of initiator and surfactant, as well as the influence of temperature on copolymer yield and stability of the obtained product was investigated. The electrical charge of the synthesized copolymer particles was determined by electrophoresis. It was found that the particles were positively charged. The zeta potential was equal to  $2.5 \cdot 10^{-2}$  V, which made copolymer dispersion stable for one year. Besides, the possibility of hydrophobization of cellulose fibers by using dispersion of synthesized poly(ST-co-EHA) was qualitatively determined. It was shown that the dispersion could be used for Wet End and surface Sizing Agents of Paper.

Key words: Poly(ST-co-EHA) • Emulsion copolymerization • Sizing Agents of Paper •

Ključne reči: Poli(ST-co-EHA) • Emulziona kopolimerizacija • Lepilo za papir •