

# Agenți de retenție de tip polietileniminic și poliaminamid epiclorhidrinic

## Sinteză, caracterizare, proprietăți

IOAN BICU\*, FĂNICĂ MUSTAȚĂ

Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni", Aleea Gr.Ghica Vodă, Nr. 41 A, 700487, Iași, România

*Two macromolecular products, of polyethyleneimine and of polyamineamide type, were synthesized by the polycondensation of triethylenetetramine with 1,2 dichloroethane with adipic acid and  $\epsilon$ -caprolactam, respectively. The secondary amine groups of the two polymers were substituted with specific agents, e.g. the reaction product between triethylamine and epichlorohydrin and/or 1,2 dichloroethane, in order to produce their cationization. The intermediates and the polymers were characterized by FTIR spectroscopy, elemental analysis, solution viscometry and polyelectrolyte titration. Some properties of the synthesized polymers such as molecular weight, charge density, inability to crosslink, recommended them as retention or drainage agents in the papermaking, or as purification agents in the waste water treatment.*

*Keywords: polyethyleneimine, polyamineamide, retention aid, flocculation, polyelectrolyte titration*

Etilenimina este un monomer care polimerizează foarte ușor, în special în prezența acizilor. Reacția de polimerizare decurge prin mecanism cationic. Prin polimerizare se formează, de regulă, polimeri liniari cu mase moleculare mari, de până la  $10^6$  care, uneori, pot avea și structură ramificată [1]. Polietilenimina este un polimer solubil în apă, mult utilizat la fabricarea hârtiei și la tratarea apelor uzate de diverse proveniențe.

Întrucât polietilenimina poate interacționa cu celuloza, retenția pe fibrele celulozice fiind foarte mare, aceasta a constituit mult timp un aditiv de producere a hârtiilor rezistente în stare umedă [2-5]. Totodată, utilizarea polietileniminei la fabricarea hârtiei poate contribui și la creșterea randamentelor de reținere a materialelor minerale (materiale de umplere, pigmenți) sau organice (coloranți, fibre celulozice scurte, materiale de hidrofobizare) [6-10]. Fenomenul care stă la baza acestor acțiuni este flocularea. Datorită caracterului său cationic, dobândit prin substituirea grupelor aminice secundare cu epiclorhidrină sau dimetilsulfat, polietilenimina poate interacționa ușor cu marea majoritate a particulelor materiale dispersate în apă, încărcate electronegativ, ca rezultat apărând fenomenul de floculare. Din aceleași considerente polietilenimina este utilizată și la purificarea unor soluții apoase, a apelor uzate, sau chiar a celor neuzate [11,12]. În ultimul timp interesul pentru acțiunea polietileniminei de agent de conferire de rezistență în stare umedă hârtiilor a scăzut, ca urmare a apariției altor agenți cu acțiune similară, dar mult mai puternică. În schimb interesul pentru utilizarea polietileniminei ca agent de retenție și drenaj la fabricarea hârtiei, sau ca agent de tratare și purificare a apelor reziduale este în continuă creștere [13-20].

Studiile de specialitate întreprinse pe o perioadă îndelungată de timp au arătat că polietilenimina nu este toxică pentru organismul uman, nici dacă vine în contact direct cu diversele tegumente, nici dacă este administrată oral [1]. În schimb monomerul, etilenimina, este o substanță cu toxicitate foarte ridicată [21]. Din acest motiv am considerat util un studiu care să pună în evidență

posibilitățile de obținere a acestui polimer pe căi mai puțin periculoase și cu caracteristici și performanțe similare.

Polimerii obținuți prin substituirea cu epiclorhidrină a grupărilor aminice secundare din poliamidele rezultate din policondensarea polialchilenpoliaminelor cu unii diacizi organici (succinic, glutaric, adipic) sunt rășini solubile în apă, cu structură tridimensională, cationice și termoreactive. Datorită proprietăților pe care le prezintă, ele au fost utilizate, în ultimii 30-40 de ani, ca agenți de retenție la fabricarea hârtiei și/sau ca agenți de conferire de rezistență în stare umedă produselor papetare. De asemenea, astfel de polimeri au fost utilizați, este drept mai rar, și ca agenți de purificare a apelor reziduale provenite din unele ramuri economice cum ar fi: industria textilă, industria celulozei, industria materialelor de construcție etc. [22-27]. În cazul polimerilor de tip poliaminamidepiclorhidrinic, spre deosebire de cei de tip etileniminic, scopul principal de utilizare este cel de agent de conferire de rezistență în stare umedă [28-37]. Interesul pentru acțiunea lor de agent de retenție și purificare este întrucâtva mai mic, datorită eficienței mai reduse. Cauza o constituie masa moleculară relativ coborâtă cu care sunt produși astfel de polimeri, din considerente de solubilitate în apă și de păstrare îndelungată în timp a proprietăților dobândite la fabricație.

Pentru ca și acești polimeri să fie buni agenți de retenție și purificare trebuie să fie produși, evident, cu mase moleculare mai mari. În acest sens poliamidele clasice realizate pe bază de polialchilenpoliamine și acid adipic au trebuit să fie modificate cu diverși comonomeri ușor polimerizabili, cum ar fi: aminoacizi, lactone, lactame, acizi aminosalicilici, anhidridă tetrahidroftalică, dietanolamina, etc [24,30,38-44]. De asemenea, substituirea grupelor aminice secundare în vederea cationizării a trebuit să fie astfel realizată încât să se obțină o distribuție convenabilă a grupărilor ionice pe lanțul polimer. Este cunoscut faptul că, la aceeași cantitate de grupări ionice și la aceleași mase moleculare, modul de distribuire a sarcinilor electrice pe lanțul polimer determină modificări importante de încărcare cationică activă, respectiv de eficacitate a lui ca agent de retenție.

\* email: [ibicu@icmpp.ro](mailto:ibicu@icmpp.ro)

În lucrarea de față sunt prezentate rezultatele cercetărilor care au avut ca scop diversificarea gamei polimerilor utilizabili ca agenți de retenție și deshidratare la fabricarea hârtiilor, sau ca agenți de tratare a apelor reziduale de diverse proveniențe. Au fost sintetizați polimeri mai lesne de obținut și mai eficienți în acțiunile lor specifice. Este vorba despre un polimer de tip polietileniminic realizat prin policondensarea trietilentetraminei (TETA) cu 1,2 dicloretan (DCE) și substituirea grupărilor iminice de pe lanțul polimer cu derivatul epiclorhidrinic (DETEA) al trietilaminei (TEA) și despre copoliāmida rezultată din copolicondensarea acidului adipic (AA), ε-caprolactamei (CL) și TETA, parțial substituită cu DCE și cationizată suplimentar cu DETEA.

## Partea experimentală

### Materiale

TETA (Fluka, 97%), AA (Fluka, 99%), epiclorhidrina (EC, Aldrich, 99%), TEA (Fluka, 99%), CL (Aldrich, 99%), DCE (Chimopar, 99%), polivinilsulfatul de potasiu (PVSK) (Aldrich, Mw = 170000), albastrul de troluidină (Aldrich), au fost reactivi analitici și folosiți fără purificări.

Solventul N,N-dimetilformamida (DMF) a fost uscat și distilat înainte de utilizare.

### Măsurători

Spectrele FTIR au fost înregistrate cu un spectrofotometru de tip Bio-Rad, pe discuri de KBr. Conținuturile de carbon și hidrogen ale compușilor au fost determinate prin metoda Pregl, conținutul de azot prin metoda Kjeldahl, iar cel de clor prin metoda Schoniger. Viscositatea dinamică s-a determinat cu aparatul Hoppler, la 20°C. Măsurătorile de viscozitate inerentă au fost efectuate cu soluții în apă având concentrația de 0,5% (g/v) și temperatura de 25°C. Densitatea de sarcini electrice a fost determinată prin titrare polielectrolitică cu PVSK în prezența albastrului de toluidină, cf.[45].

### Sinteze de monomeri și intermediari

#### Sinteza produsului de reacție a TEA cu EC (TEC)

TEA, 102g, (1mol) s-a amestecat cu 62,5g apă și 93g (1mol) EC într-un vas de reacție prevăzut cu agitator, termometru și refrigerent ascendent. S-a ridicat temperatura la 45°C, suficient pentru amorsarea reacției. În continuare, temperatura a crescut de la sine la 81-82°C, la care TEA, aflată în exces relativ, a început să refluxeze. Pe măsură ce TEA s-a consumat, cantitatea refluxată a scăzut, iar temperatura a depășit valoarea de 82°C și s-a ridicat, într-un interval scurt, la 87°C. Pentru consumarea integrală a reactanților și definitivarea reacției, s-a administrat căldură din exterior. S-a ridicat temperatura la 98°C și s-a menținut timp de 30 min. În final, au rezultat 250g soluție TEC cu concentrația de 81,65%, de culoare galben deschis. Randamentul de reacție a fost de 96,6%. Pentru analize, produsul a fost uscat prin refluxare cu toluen și recristalizat din DMF.

#### Analiză elementală pentru OH<sup>(-)</sup>

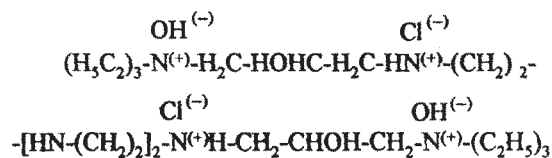
Calculat (%) pentru C<sub>9</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>NCI (211,5): C, 51,06; H, 10,40; N, 6,62; Cl, 16,78; Găsit: C, 51,37; H, 10,10; N, 6,42; Cl, 16,11.

IR (cm<sup>-1</sup>): 3431 și 2108 (ν<sub>N<sup>+</sup></sub> în > N<sup>+</sup><); 3397 (ν<sub>OH</sub>); 1398 (ν<sub>C-N</sub> în CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>); 1126-1004 (ν<sub>C-OH</sub>); 792 (ν<sub>C-Cl</sub>).

#### Sinteza produsului de reacție a TETA cu TEC (DITEC)

La o cantitate de 129,3g TEC (105,6g a.u., 0,5mol) s-a adăugat TETA (38,0g, 0,25mol) pentru realizarea unui raport molar de 2:1. După un timp de omogenizare de 5 min,

temperatura masei de reacție a crescut la 41°C. S-a corectat temperatura la 70°C și s-a păstrat timp de 60 min. În final, s-a ridicat temperatura la 90°C și s-a menținut alte 90 min. Au rezultat 164g (0,25mol) produs de reacție sub formă de



soluție (c=86,4%) cu viscozitate ridicată, de culoare galben deschis. Analiza elementală (produs uscat) pentru:

Calculat (%) pentru C<sub>24</sub>H<sub>60</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> (567): N, 16,94;

Găsit: N, 16,66.

IR (cm<sup>-1</sup>): 3400-3352 (ν<sub>OH</sub> și ν<sub>NH</sub>); 3277 și 2124 (ν<sub>N<sup>+</sup></sub> în > N<sup>+</sup><); 1460 (δ<sub>NH</sub>); 1395 (ν<sub>C-N</sub> în CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>); 1124-1004 (ν<sub>C-OH</sub> și ν<sub>C-N</sub>).

### Sinteze de polimeri

#### Sinteza produsului de policondensare a TETA cu DCE (PEI)

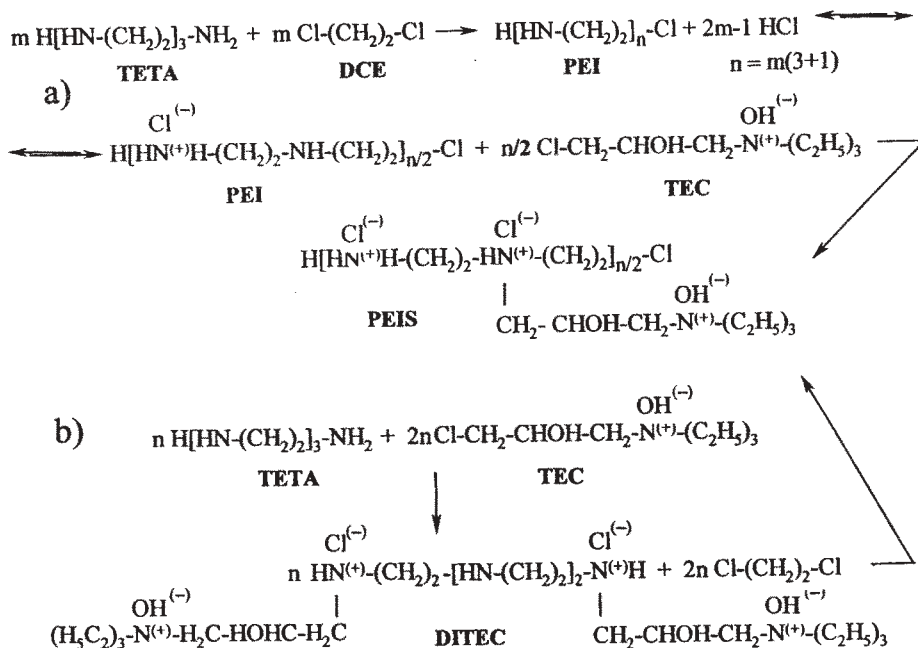
Un vas de reacție cu capacitatea de 500mL, prevăzut cu agitator, refrigerent ascendent, termometru și dispozitiv pentru introdus azot și reactivi a fost încărcat cu 150g (1mol) TETA. S-a amestecat amina cu 10g apă, sub azot. Temperatura de amestec a fost de 33°C. Introducerea apei a fost necesară pentru preluarea căldurii de reacție și preîntâmpinarea creșterii exagerate a temperaturii în primele momente ale reacției dintre TETA și DCE. S-a corectat temperatura la 38°C și s-au introdus 20mL DCE. S-a agitat intens amestecul de reacție și, datorită efectului exoterm, temperatura a crescut în 30-32 min la 135°C. A urmat introducerea în picături (45 min) a restului de 60mL (total 100g, 1mol) DCE. La terminarea introducerii DCE, temperatura coborând la 98°C, s-a început încălzirea masei de reacție din exterior. După aproximativ 45 min temperatura a crescut la 146°C. S-a schimbat refrigerentul ascendent cu unul descendent și s-a reluat introducerea de azot pentru favorizarea îndepărtării apei. Pe parcursul a 35 min temperatura a crescut la 180°C. S-a menținut această valoare timp de 90 min pentru definitivarea reacției de policondensare și creșterea masei moleculare. În final, masa de reacție (237g, randament 94,8%) a fost răcită și păstrată în afara contactului cu vaporii de apă (substanță higroscopică).

#### Sinteza produsului de substituție a grupărilor aminice secundare ale PEI cu TEC (PEIS-1)

S-au solvit 62,5g PEI (1mol) în 62,5g apă pentru a se obține 125g soluție 50% (g/g). S-au adăugat, sub pernă de azot, 130g soluție TEC (0,5mol, raport mol TEC/eq NH de 1:2). După omogenizarea și stabilizarea sistemului, s-a înregistrat o creștere de temperatură de 10°C. S-a ridicat temperatura la 72°C și s-a păstrat acest nivel timp de 60 min, după care s-a ridicat din nou temperatura, la 95°C și s-a păstrat alte 240 min. Au rezultat 245g soluție polimeră, viscoasă, cu concentrația de 68,15% (g/g), care s-a diluat cu 170g apă pentru a coborî concentrația finală la valoarea de 40%.

#### Sinteza produsului de policondensare a DITEC cu DCE (PEIS-2)

Într-un vas de reacție prevăzut cu agitare, termometru, refrigerent ascendent și sistem de introducere a azotului și a reactanților, DITEC, 164g soluție, (142g a.u., 0,25 mol) a fost tratat cu 37,5g (0,375mol) DCE. Adăugarea DCE s-a făcut astfel încât temperatura să nu depășească valoarea



Schema 1. Sinteza polimerului etileniminic cuaternizat - PEIS

de 75°C. S-a ales calea introducerii în picături, sub agitare intensă, pe parcursul a 45 min. După terminarea introducerii DCE, s-a menținut temperatura de 75°C timp de 90 min. Apoi, s-a ridicat temperatura la 83°C și s-a păstrat până când polimerul a ajuns în prag de gelificare, aproximativ 240 min. După stoparea reacției cu 225g apă distilată, au rezultat 425g soluție polimeră cu concentrația de 40% (g/g).

#### Sinteza produsului de policondensare a TETA cu un amestec de AA și CL (PA)

S-au introdus într-un vas de reacție cu capacitatea de 0,5L, prevăzut cu agitator, termometru, refrigerent ascendent și intrare pentru azot, 110g (0,75mol) AA, 85g (0,75mol) CL și 13,5g (0,75mol) apă. S-a încălzit amestecul format la 95-100°C timp de 60 min. Noul amidodiacid format s-a tratat cu 115g (0,75mol) TETA. Introducerea TETA s-a făcut, sub azot, într-un interval de timp de 15 min, astfel încât temperatura de reacție să nu depășească 125°C. La terminarea introducerii TETA, s-a corectat temperatura la 150-152°C, temperatura de fierbere a noului amestec. S-a menținut această stare timp de 30 min și, apoi, s-a înlocuit refrigerentul ascendent cu un sistem de recoltare a apei de condensare. S-a reluat încălzirea masei de reacție, pentru efectuarea copolicondensării și eliminarea

apei de reacție. Temperatura maximă de reacție a fost de 185°C, temperatură care a fost păstrată timp de 60 min, pentru creșterea semnificativă a masei moleculare a copoli-amidei. În final, polimerul a fost răcit la 100°C și solvit în 200g apă. Au rezultat 484g soluție cu concentrația de 58,5% (g/g) și 41g apă, sub formă de condens.

#### Sinteza produsului de substituție a grupărilor aminice secundare ale PA cu TEC și DCE (PAS)

194g soluție PA (113,5g a.u., 0,6 eq NH) au fost diluate cu 100g apă pentru a se obține 294g soluție cu concentrația de 38,7% (g/g). S-a tratat această soluție cu 62,0g (50,7g a.u., 0,24 mol) soluție TEC. S-a încălzit, sub agitare, masa de reacție la 85°C și s-a menținut temperatura timp de 90 min. Apoi, s-au introdus în sistem 6g (0,06mol) DCE și s-a continuat încălzirea la 85-87°C timp de 120 min. În final, reacția de substituție a fost întreruptă prin diluare cu 320g apă. Au rezultat 680g soluție de copoliamidă substituțită cu TEC și DCE cu concentrația de 25% (g/g).

#### Rezultate și discuții

##### Sinteza polimerilor de tip polietileniminic

Sinteza polimerilor cationactivi de tip polietileniminic s-a efectuat pe două căi diferite. Conform uneia dintre ele, inițial s-a obținut PEI din reacția dintre TETA și DCE, iar

Tabelul 1  
PRINCIPALELE CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE ALE POLIMERILOR POLIETILENIMINICI CATIONACTIVI ȘI ALE PRECURSORILOR ACESTORA

Caracteristici	PEI	PEIS-1	DITEC	PEIS-2
Formula US (masa US)	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> Cl (122,5)	C <sub>13</sub> H <sub>33</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (334)	C <sub>24</sub> H <sub>62</sub> O <sub>4</sub> N <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> (569)	C <sub>13</sub> H <sub>33</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (334)
Conversie (%)	94,8	98,4	98,6	94,7
Concentrație (%)	50	40	86,4	40
Densitate (g·cm <sup>-3</sup> )	1,125	1,075	1,109	1,08
Viscozitate dinamică (mPa·s)	204	263	4047	231
Viscozitate inerentă (dL/g)	0,19	0,25	-	0,23
pH	7,1	6,2	8,5	5,6
Densitate sarcini (meq·g <sup>-1</sup> )	12,62	16,24	6,49	24,44
Analiza elementală, C (%)	-	47,22 (46,90) <sup>a</sup>	-	47,45
Analiza elementală, H (%)	-	10,10 (9,91)	-	9,63
Analiza elementală, N (%)	22,33 (22,86)	12,0 (12,61)	15,03 (14,76)	12,32
Analiza elementală, Cl (%)	-	15,89 <sup>b</sup> (21,32)	-	18,16

<sup>a</sup> valori calculate, în paranteze

<sup>b</sup> pierderi de clor sub formă de HCl



**Tabelul 2**  
PRINCIPALELE CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE ALE POLIMERULUI POLIAMINAMIDIC CATIONACTIV ȘI ALE PRECURSORULUI ACESTUIA

Caracteristici	PA	PAS
Formula US (masa US)	$C_{12}H_{33}N_5O_3$ (369)	$C_{21,7}H_{43,9}N_{5,4}O_{3,8}Cl_{0,5}$ (458,5)
Conversie (%)	91,3	99,5
Concentrație (%)	58,5	25
Densitate ( $g \cdot cm^{-3}$ )	1,085	1,054
Viscozitate dinamica (mPa·s)	410	357
Viscozitate inerenta (dL/g)	0,24	0,37
pH	9,0	8,2
Densitate sarcini ( $meq \cdot g^{-1}$ )	0,0	32,98
Analiza elementală, C (%)	58,33 (58,54)	57,14 (56,80) <sup>a</sup>
Analiza elementală, H (%)	9,28 (9,48)	10,06 (9,57)
Analiza elementală, N (%)	18,64 (18,97)	16,12 (16,51)
Analiza elementală, Cl (%)	-	2,89 (3,87)

<sup>a</sup> valori calculate, în paranteze

inversă, policondensarea cu DCE a produsului de condensare a TETA cu TEC, trebuie să prezinte o densitate de sarcini mai mare decât cel obținut pe calea directă și se află în deplin acord cu valorile corespunzătoare înscrise în tabelul 1, coloanele 2 și 4.

#### Sinteza polimerilor de tip poliaminamidic

Agentul de retenție de tip poliaminamidic a fost obținut prin substituirea cu DCE și/sau TEC a grupărilor aminice secundare ale produsului de policondensare a AA cu CL și TETA. Reacțiile chimice care au stat la baza procesului de sinteză sunt prezentate în schema 2. Prin realizarea PAS după schema propusă s-a urmărit:

Realizarea unei mase moleculare cât mai mari la copolicondensare. Pentru aceasta s-a utilizat drept comonomer un compus ușor copolimerizabil, CL.

Introducerea în structura poliamidei rezultate a unui mare număr de sarcini electropozitive, prin substituirea grupărilor aminice secundare cu un agent specific, TEC, care din start era purtător de astfel de sarcini, preformate. Utilizarea acestui agent și nu a altuia, de exemplu epiclorhidrina, a fost adoptată și din dorința de a obține un produs finit lipsit de termoreactivitate, respectiv de capacitatea de a conferi produselor papetare realizate în prezența sa rezistență în stare umedă. Având în vedere avantajul oferit de TEC și pentru a nu crește, totuși, prea mult gradul de încărcare cu sarcini a lanțului polimer, s-a ales un grad de substituție de 0,4 mol TEC/eq grupe NH.

Continuarea creșterii masei moleculare (parametru determinant în stabilirea eficienței acțiunii de agent de retenție) rezultată la policondensare prin substituirea unei părți a grupelor aminice secundare de pe lanțul poliamic, rămase libere după substituirea cu TEC, cu DCE (raport 0,1 mol DCE/eq NH). Pe această cale s-a realizat și o ușoară creștere a numărului de grupe aminice cuaternizate prin adiție de acid clorhidric, care s-a adăugat la cea realizată prin substituție cu TEC.

PA și PAS, în stare uscată, sunt substanțe solide, de culoare galben-deschis (PA) sau galben-portocalie (PAS), pelicologene, higroscopice și înfinat solubile în apă. Soluțiile apoase sunt de culoare galbenă, cu pH alcalin, sau neutru. Se remarcă și de astă dată densitatea mare de sarcini electrice pe lanț (tabelul 2). Polimerii de tip poliaminamidic obținuți au fost confirmați structural prin analiză elementală, viscozimetrie în soluție (tabelul 2) și spectroscopie FTIR (fig. 2).

Astfel, în spectrul FTIR al copoliamidei PA (fig. 2, a) se observă prezența benzilor de absorbție de la 3418

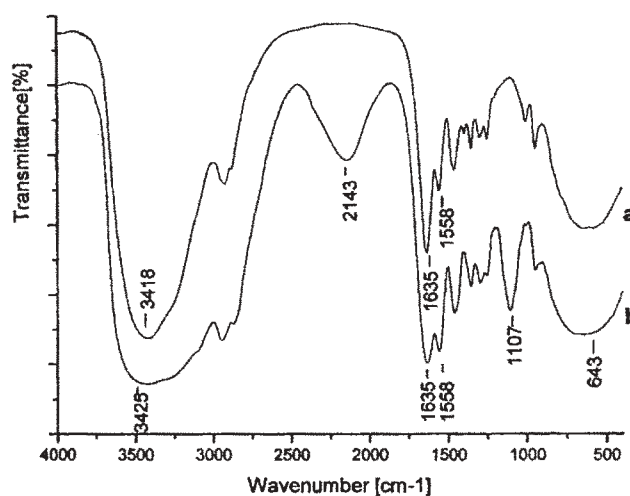


Fig. 2. Spectrele FTIR ale PA (a) și PAS (b)

$cm^{-1}(\nu_{NH})$ ,  $1635 \text{ cm}^{-1}(\delta_{C=O}$ , banda amidă I),  $1558 \text{ cm}^{-1}(\delta_{NH}$  și  $\nu_{C-N}$ , banda amidă II) caracteristice compușilor de tip amidic. În spectrul PAS (fig. 2, b) prezența ramificațiilor produse prin substituirea grupelor aminice secundare cu TEC este pusă în evidență de apariția benzii de absorbție de la  $3425 \text{ cm}^{-1}(\nu_{OH})$ , care se suprapune și lărgeste mult banda de la  $3418 \text{ cm}^{-1}(\nu_{NH})$  din spectrul PA, de la  $2143 \text{ cm}^{-1}(\nu_{>N-H_2}$  și  $\nu_{>N-}$ ) și de la  $1107 \text{ cm}^{-1}(\nu_{C-OH})$ . Intensitatea mare a benzii de absorbție de la  $2143 \text{ cm}^{-1}$  evidențiază numărul mare de ioni amoniu existent în structura PAS.

#### Comportarea ca agenți de floclare, sau ca agenți de retenție, a polimerilor cationactivi de tip etileniminic sau aminamidic

Cu polimerii sintetizați au fost efectuate testări comparative privind viteza de sedimentare a unor suspensii de caolin și randamentul de reținere a caolinului în hârtie. Prima determinare a oferit informații despre eficacitatea produselor polimere atunci când sunt utilizate ca agenți de reținere a materialelor solide din apele impurificate, reziduale, în timp ce a doua s-a referit la acțiunea lor de aditiv pentru mărirea randamentului de reținere a materialelor de umplere în hârtie.

Pentru experimentări s-a folosit o celuloză sulfat, înălbită, din rășinoase, măcinată la 30°SR și un caolin de Harghita.

Viteza de sedimentare s-a determinat cu ajutorul unui aparat compus dintr-un număr de 6 cilindri din poli(metilmacrilat), cu lungimea de 40 cm și cu diametrul

**Tabelul 3**  
DEPENDENȚA VITEZEI DE SEDIMENTARE A SUSPENSILOR DE CAOLINĂ DE ADAOSURILE DE POLIMERI  
CATIONACTIVI

Polimer	Viteza de sedimentare, mL/min, pentru adaosuri, % (g/g), de:						
	0,0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06
PEIS - 1	7,41	17,30	21,15	23,07	18,97	17,49	19,63
PEIS - 2	7,49	19,45	23,70	21,02	18,16	16,74	13,21
PAS	7,44	23,88	35,55	28,44	26,67	26,23	18,02
Martor <sup>a</sup>	7,57	23,07	21,43	18,55	17,73	16,95	12,22

<sup>a</sup> poli(etilenimina) comercială

**Tabelul 4**  
DEPENDENȚA RANDAMENTULUI DE REȚINERE A CAOLINEI ÎN HÂRTIE DE ADAOSURILE DE POLIMEIR  
CATIONACTIVI

Polimer	Randamentul de reținere, %, pentru adaosuri, % (g/g), de:						
	0,0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06
PEIS - 1	27,66	31,98	34,97	38,78	38,97	43,43	50,83
PEIS - 2	27,66	33,70	35,90	41,32	46,56	54,18	44,71
PAS	27,66	35,53	37,55	46,34	47,37	55,69	47,50
Martor <sup>a</sup>	27,66	33,23	35,75	42,83	49,63	48,89	40,02

<sup>a</sup> poli(etilenimina) comercială

interior 54 mm, fixați pe un suport care poate fi rotit pentru agitarea conținutului acestora. În fiecare cilindru s-au introdus câte 800 mL suspensie de caolin cu concentrația de 4% și, după omogenizare, s-a determinat timpul în care se limpezește 40% din volumul total, ca urmare a sedimentării particulelor materiale. Determinările s-au efectuat atât pentru suspensii netratate cu polimeri, cât și pentru cele tratate cu cantități crescătoare, cuprinse între 0,01-0,06%, raportate la greutatea caolinului a.u. Limitele de adaos menționate au fost determinate prin tatonări preliminare. Rezultatele determinărilor sunt prezentate în tabelul 3.

Se constată că, prin adăugarea unor cantități mici de agenți de floclare, de 0,01-0,03%, viteza de sedimentare a particulelor de caolin crește de 3-5 ori. Adaosul optim de agent cationactiv rezultă a fi, mai în toate cazurile, de 0,02%. La adaosuri mai mari decât cele optime, viteza de sedimentare scade din nou, ca urmare a electropozitivării caolinului și a apariției fenomenelor de respingere reciprocă a particulelor, respectiv a reducerii gradului de floclare. Viteza de sedimentare cea mai mare se înregistrează în cazul PAS. Dintre polimerii de tip etileniminic, mai bine se comportă PEIS-2. Acesta realizează viteza maximă de sedimentare la un adaos de 0,02%, în timp ce PEIS-1 atinge maximum la un adaos de 0,03%. Se mai poate constata că atât produsele de tip etileniminic, cât și cel de tip poliaminamidic se comportă în acest proces la fel ca martorul.

Pentru studiul influenței aditivilor cationactivi sintetizați asupra randamentului de reținere a caolinului în hârtie, s-au format foi de hârtie de laborator cu masa de 80 g/m<sup>2</sup>, pe un aparat formator de tip Rapid-Köthen. Pastele de hârtie utilizate la obținerea hârtiilor au fost alcătuite din fibre celulozice, caolin, în proporție constantă de 20% raportată la greutatea a.u. a fibrelor celulozice, și diverse adaosuri de polimeri-agenți de reținere, cuprinse între limitele 0-0,5%, raportate la greutatea materialelor solide (celuloză și caolin). Hârtiilor rezultate li s-a determinat conținutul de cenușă, prin incinerare. Rezultatele studiului privind evoluția conținutului de cenușă în funcție de adaosul de polimeri cationactivi sunt prezentate în tabelul 4.

Ca o constatare generală, se remarcă faptul că, pentru adaosuri de 0,4-0,5% agenți de reținere, randamentul de reținere a caolinului în hârtie crește de la 27,66% la valori maxime, de 45-50%. Adaosurile mai mari decât cele optime

conduc la scăderea randamentului de retenție. Acțiunea de agent de retenție cea mai puternică o exercită PAS. Randamente de retenție asemănătoare se constată și în cazul produsului PEIS-2, dar la adaosuri situate spre limita superioară a domeniului optim și anume de 0,5%. Performanțele PEIS-1 se situează între cele ale produșilor PAS și PEIS-2. Comportamentul PAS se explică prin aceea că acesta prezintă avantajul de a produce floclări mai rezistente la acțiunile forțelor de forfecare din pasta de hârtie și mai ușor regenerabile, având o densitate mai mare de sarcini electropozitive. Se mai remarcă și faptul că, din punctul de vedere al eficienței în retenție, rolul determinant îl prezintă masa moleculară a produsului polimer. În ceea ce privește densitatea de sarcini electrice de pe lanțul polimer reiese că, mai important este modul de repartizare a acestora pe lanțul polimer decât mărimea efectivă a acesteia. Din aceste considerente la sinteza PAS s-a adoptat un grad de substituție a grupelor aminice secundare mai redus, și anume de 0,4 moli TEC/ echivalent grupe aminice.

### Concluzii

S-au sintetizat două tipuri de agenți de retenție a materialelor minerale în hârtie, sau de purificare a apelor uzate impurificate cu materiale solide aflate în suspensie. Polimerii obținuți fac parte din grupa rășinilor polietilenimince, respectiv poliaminamidice. Polimerii prezintă mase moleculare și densități de sarcini electrice pe lanț ridicate. Creșterea maselor moleculare, deși dorită, a fost, totuși, limitată din considerente de solubilitate în apă și, mai ales, de stabilitate în timp a soluțiilor apoase. Testările de laborator au evidențiat eficiența ridicată a acțiunilor de agent de retenție sau de purificare a apelor reziduale exercitate de acești polimeri. Comparând între ei polimerii realizați conform studiilor de față, reiese că cel de tip poliaminamidic este întrucâtva mai eficient decât cei de tip etileniminic. Desigur, această comportare se corelează direct cu masa moleculară și densitatea de sarcini electrice mai mari ale acestui polimer.

### Bibliografie

- GOLDSTEIN, A. In Encyclopedia of Polymer Science and Technology; Mark, H.F., Gaylord, N.G., Bikales, N.M., eds; Wiley; New York, London, Sydney, 1964, 1, p. 735
- WILFINGER, H., Papier, 2, 1948, p.265
- SARKANEN, K.V., DINKLER, F., STANNET, V., Tappi, 49, 1966, p.4
- TROUT, P.E., Tappi, 34, 1951, p.539

5. WILFINGER, H., Ger. Pat. 758.570, 2 martie 1953
6. BAUER, E., Zell. Papier, **14**, 1965, p.257
7. HLINSKY, V., Papier Celuloza, **26**, 1971, p.47
8. DONDAS, V., Celuloza Hartie, **20**, 1971, p.387
9. LAPIN, V.V., STREISS, E.F., TESLENKO, V.V., Bum. Prom., no. 5, 1972, p.12
10. DIMSIT, M.M., Bum. Prom., no. 4, 1973, p.17
11. WEIDNER, C.L., DUNLOP, R.I., US. Pat. 2.995.512, 8 august 1961
12. PYE, D.I., PATTERSSON, J.A., Ger.Pat. 1.114.151, 28 septembrie 1961
13. MOENCH, D., LORENCAK, P., LINHART, F., Wochenbl. Papierfabr., **122**, 1994, p.659
14. RAO, S.S., SHIRAHATTI, P.V., PAI, N.M., MAHISHIVARI, S., IPPTA, **6**, 1994, p.43
15. ALINCE, B., Paperi Puu, **69**, 1987, p.230
16. RAHMAN, L., Tappi J., **70**, nr.10, 1987, p.105
17. ALLEN, L.H., YARASKAVITCH, I.M., Tappi J., **74**, nr.7, 1991, p.79
18. RAISANEN, K., KARRILA, S., PAULAPURO, H., Tappi J., **78**, nr. 4, 1995, p.140
19. MCGREGOR, C., KNIGHT, P., Paper Technol., **37**, nr.8, 1996, p.31
20. SHI, H., ZHAO, Y., ZHANG, X., JIANG, S., WANG, D., HAN, C., XU, D., Macromolecules, **37**, 2004, p.9933
21. RIDICK, J.A., BUNGER, W.B. In Techniques of Chemistry, vo.II, Organic Solvents, Weissberger, A., ed., Wiley, New York, London, Sydney, Toronto, 1970, p. 882
22. CHANDLER, S.A., US. Pat. 3.215.654, 2 noiembrie 1965
23. ALDRICH, P.A., US. Pat. 3.483.077, 9 decembrie 1969
24. WALIGORSKI, Z., PIKUL, S., CHOMIN, Z., CHIBOWSKI, S., SZADOWSKA, M., Pol. Pat. 163.502, 29 aprilie 1994
25. HENZELMANN, W., WINTETER, S., LEIDECKER, R., Wochenbl. Papierfabr., **123**, 1995, p.259
26. KURUMATANI, M., YAMAMOTO, S., NISHIMURA, S., JP 2002 201267, 19 iulie 2002
27. MEISEL, K., OBENDORF, L., BOEHMER, B., THIELE, B., SPANIOL, A., FUCHS, D., RENNER, G.-F., HUEBBE, T., EP 1369448, 10 decembrie 2003
28. GUISE, G.B., SMITH, G.C., J. Appl. Polym. Sci., **30**, 1985, p.4099
29. CLUNGEON, N.S., FISCHER, S.A., WO 95 15996, 15 iunie 1995
30. KRUEGER, E., WENDKER, M., FRENZEL, S., BOETCHER, C., WO 02 101144, 19 decembrie 2002
31. SHANON, T.G., GOULET, M.T., CLARAHAN, D.A., SCHROEDER, W.Z., US 2002 74098, 23 aprilie 2002
32. TAKAGI, S., JP 2003 342893, 3 decembrie 2003
33. TAKAGI, S., JP 2004 51742, 19 februarie 2004
34. OBOKATA, T., ISOGAI, A., Apitta J., **57**, 2004, p.411
35. OBOKATA, T., ISOGAI, A., J.Appl. Polym. Sci., **92**, 2004, p.1847
36. YOSHITARU, K., KAWAGUCHI, K., SAKAI, K., JP 2004 175818, 24 iunie 2004
37. OBOKATA, T., YANAGISAWA, M., ISOGAI, A., J. Appl. Polym. Sci., **97**, 2005, p.2249
38. CONTE, J.S., FAESSINGER, R.W., US. Pat. 3.320.215, 16 mai 1967
39. STOCKMANN, H.H., RAY-CHANDHURI, D.K., GB. Pat.1.310.727, 21 martie 1973
40. HOPPE, L., BEHN, R., Ger. Pat. 2.353.430, 30 aprilie 1975
41. HOPPE, L., BEHN, R., GB. Pat. 1.435.048, 12 mai 1976
42. HOPPE, L., BOHMER, B., BEHN, R., Ger. Pat. 2.502.874, 2 ianuarie 1976
43. ANASTASIOU, T.J., UCHRICH, K.E., J. Pol. Sci., Part. A: Pol. Chem., **41**, 2003, p.3667
44. KAWAMURA, A., JP 2004 52190, 19 februarie 2004
45. ALLEN, L., POLVERARI, M., LEVESQUE, B., FRANCIS, W., Tappi J., **82**, 1999, p.188

Întrat în redacție: 5.12.2007