

## ЛИТЕРАТУРА

- [1]. А. с. 939497 СССР, МКИ С08 L 97/02. Прессмасса для изготовления древесных плит / П. А. Хотилович, А. А. Эльберт, С. А. Сапотницкий и др.— № 2957497/23—05; Заявл. 23.07.80; Оpubл. 23.07.80 // Открытия. Изобрет.— 1980.— № 24. [2]. А. с. 1219614 СССР, 4С0 8161/24. Композиция для древесностружечных плит / А. А. Эльберт, Л. П. Коврижных, В. В. Васильев и др.— № 3664100/23—25; Заявл. 17.11.83; Оpubл. 23.03.86 // Открытия. Изобрет.— 1986.— № 11. [3]. А. с. 1237433 СССР, В27 N 3/02. Способ получения древесностружечных плит / А. А. Эльберт, Л. П. Коврижных, Б. В. Рошмаков и др.— № 3759738; Заявл. 26.06.84; Оpubл. 15.06.86 // Открытия. Изобрет.— 1986.— № 22. [4]. А. с. 1399315 СССР, 4С0 81 61/24. Полимерное связующее для древесностружечных плит / А. А. Эльберт, Л. П. Коврижных, А. П. Штембах и др.— № 3967494; Заявл. 12.08.85; Оpubл. 30.05.88 // Открытия. Изобрет.— 1988.— № 20. [5]. Доронин Ю. Г., Кондратьев В. П., Герасимова В. П. Снижение расхода карбамидных связующих в производстве древесностружечных плит // Деревообаб. пром-сть,— 1983.— № 3.— С. 11—13. [6]. Изучение свойств модифицированных лигносульфонатов как связующего для древесных плит / А. А. Эльберт, О. В. Дорохова, П. А. Хотилович и др. // Химия древесины.— 1985.— № 5.— С. 61—65. [7]. Коврижных Л. П. Модификация синтетических смол для древесностружечных плит: Обзор. информ.— М.: ВНИПИЭИлеспром // Плиты и фанера.— 1987.— № 6.— 36 с. [8]. Лигнины / Под ред. К. В. Сарканена, К. Х. Людвиг: Пер. с англ.— Л.: Лесн. пром-сть, 1975.— 632 с. [9]. Мелони Т. Современное производство древесностружечных и древесноволокнистых плит: Пер. с англ.— М.: Лесн. пром-сть, 1982.— 416 с. [10]. Повышение реакционной способности технических лигносульфонатов в карбамидоформальдегидном связующем для древесностружечных плит / А. А. Эльберт, Л. П. Коврижных, А. П. Штембах и др. // Технология древесных плит и пластикав: Межвуз. сб. науч. тр.— Свердловск: УЛТИ, 1988.— С. 39—45. [11]. Промышленное использование модифицированных лигносульфонатов в производстве древесностружечных плит / А. А. Эльберт, П. А. Хотилович, В. С. Чиркова и др. // Деревообаб. пром-сть.— 1989.— № 2.— С. 23—25. [12]. Сапотницкий С. А. Использование сульфитных щелоков.— М.: Лесн. пром-сть, 1981.— 224 с. [13]. Структурные особенности лигносульфоната алюминия / С. А. Сапотницкий, Л. И. Крюкова, Л. М. Митрофанова, Л. Г. Солодухина // Химия древесины.— 1988.— № 3.— С. 80—82. [14]. Эльберт А. А. Химическая технология древесностружечных плит.— М.: Лесн. пром-сть, 1984.— 224 с. [15]. Эльберт А. А., Коврижных Л. П., Козловский И. Ф. Влияние персульфата аммония на отверждение карбамидных смол, совмещенных с лигносульфонатами // Химия древесины.— 1988.— № 1.— С. 90—94. [16]. Эльберт А. А., Хотилович П. А., Сапотницкий С. А. Связующее на основе карбамидоформальдегидной смолы и лигносульфонатов для древесностружечных плит // Деревообаб. пром-сть.— 1984.— № 4.— С. 6—8. [17]. Ayla S., Nimz H. Die Verwendung von Ablaugen-lignin bei der Herstellung von Holzwerkstoffen // Holz als Roh- und Werkstoff.— 1984.— N 11.— S. 415—419. [18]. Bera S. C., Pillai S. K., Satyanarayana K. G. Lignin in spent liquor as a source of polymeric resin adhesive // Journal of Scientific and Industrial Research.— 1985.— N 11.— p. 599—606. [19]. Nimz H. H., Hitze G. The application of spent liquor as an adhesive for particleboards // Cellulose Chem. Technolog.— 1980.— N 3.— P. 371—382. [20]. Wotten A. L., Sellers T., Paridah Md Tahir. Reaction of formaldehyde with lignin // Forest Products Journal.— 1988.— N 6.— P. 45—46.

Поступила 3 июля 1989 г.

УДК 676.017

**ИССЛЕДОВАНИЕ  
СТРУКТУРЫ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ  
ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ БУМАГИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
ВЫСОКОЧАСТОТНОГО РЕЗОНАНСНОГО МЕТОДА**

Б. П. ЕРЫХОВ, М. Г. КРЫМЕР, А. С. ГОЛОВКОВ,  
А. А. ЕВСЕЕВ, Л. А. ЩЕРБИН

ЦИНИИБ

В настоящее время системы электростатической записи информации широко применяют в выводных устройствах ЭВМ, геофизической, сейсмической, медицинской аппаратуре [2]. Электростатическая запись

позволяет фиксировать электрические импульсы микросекундной длительности, вследствие чего ее можно использовать при отображении быстротекущих процессов, для которых использование иных способов регистрации связано с большими техническими затруднениями. Электростатические записывающие устройства надежны, удобны и экономичны в эксплуатации.

В качестве носителя информации в системах электростатической записи применяют специальный целлюлозный композиционный материал с заданным комплексом электрофизических свойств (электростатическая бумага), состоящий из электропроводной бумаги-основы и нанесенного на нее диэлектрического слоя [6]. Специфические эксплуатационные свойства, определяющие электростатическую бумагу как отдельный вид, сводятся к способности воспринимать и удерживать на поверхности диэлектрического слоя заряд, достаточный для удержания и закрепления на ней частиц тонера после проявления. Данный комплекс свойств обеспечивается композицией диэлектрического слоя, включающей электроизоляционное полимерное связующее и наполнитель с высокой удельной поверхностью.

Скрытое электростатическое изображение на данном материале создается путем избирательной зарядки его поверхности при прохождении под системой записывающих электродов, на которые подают соответствующие импульсы напряжения [5]. Электрическая цепь в процессе записи замыкается через электропроводную бумагу-основу и контрэлектроды, значительно превосходящие по площади записывающие электроды.

Способность материалов подобного типа воспринимать поверхностный заряд характеризуется величиной приведенного потенциала зарядки, определяемой как отношение потенциала зарядки материала к толщине соответствующего диэлектрического слоя [3].

В настоящее время недостаточно исследована зависимость электрофизических характеристик электростатической бумаги, определяющих ее работоспособность, от структуры наносимых функциональных покрытий. При изучении этой зависимости особый интерес представляет сопоставление электрофизических характеристик диэлектрического слоя с его механическими свойствами. Однако определить последние традиционными разрушающими методами не удается, поскольку вклад таких слоев в прочностные характеристики электростатической бумаги в целом незначителен, а их изготовление отдельно от бумаги-основы (с сохранением всех свойств, определяемых условиями формирования) принципиально невозможно. В связи с этим в данной работе физико-механические характеристики диэлектрических слоев бумаги исследовали высокочастотным резонансным методом.

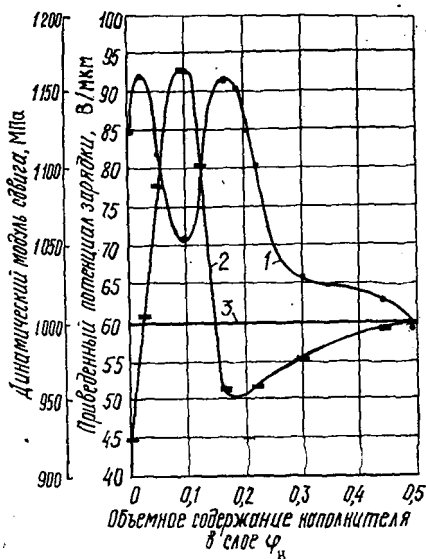
В качестве объектов исследования использовали образцы электростатической бумаги с диэлектрическим покрытием из сополимера бутилового эфира метакриловой кислоты и метакриловой кислоты марки БМК-5, наполненного пирогенным смешанным оксидом титана и кремния, модифицированным диметилдихлорсианом марки ОТАС. Объемные доли наполнения диэлектрических покрытий образцов варьировали от 0 до 0,50. Заряжаемость образцов определяли на электрометрическом стенде бесконтактным методом [1] после их кондиционирования при 20 % относительной влажности воздуха. За показатель заряжаемости принимали потенциал образца через 5 с после прекращения коронного разряда.

Физико-механические свойства образцов оценивали по динамическому модулю, определяемому методом крутильных колебаний с помощью установки УРОМС [4].

Результаты экспериментов представлены на рис. 1.

Резкое возрастание динамического модуля сдвига при увеличении объемной доли наполнения до 0,10 свидетельствует о том, что в данной области наполнения значительно возрастает жесткость диэлектрического слоя. Дальнейшее увеличение наполнения (от 0,10 до 0,18) приводит

Рис. 1. Зависимость электрофизических и физико-механических показателей электростатической бумаги от содержания в диэлектрическом слое наполнителя: 1 — приведенный потенциал зарядки; 2 — динамический модуль сдвига электростатической бумаги; 3 — динамический модуль сдвига бумаги-основы



к не менее резкому падению динамического модуля сдвига, что указывает на уменьшение жесткости слоя до уровня, характерного для области малых степеней наполнения (менее 0,01).

Наблюдаемые скачкообразные изменения упругих свойств диэлектрического слоя однозначно указывают на качественные переходы в его структуре, которые можно объяснить исходя из представлений о надмолекулярном механизме взаимодействия полимерного связующего с поверхностью наполнителя. Как частицам используемого наполнителя (титаноаэросила), так и глобулам связующего БМК-5, являющегося типичным неполярным полимером, свойственна сфероидальная форма.

Известно, что взаимодействие твердого наполнителя с термодинамически совместимым полимером резко ограничивает конформационную подвижность макромолекул последнего. Поэтому области наибольшей жесткости диэлектрического слоя должна соответствовать структура с максимальным количеством межфазных контактов, приходящихся на единицу объема слоя.

Можно показать, что такое условие в двухкомпонентной дисперсной структуре обеспечивается, если общие поверхности контактирующих дисперсных фаз в единице объема слоя равны.

Поскольку в рассматриваемом случае максимальной жесткостью обладает слой с относительно высокой объемной долей связующего (0,9) и малой объемной долей наполнителя (0,1), то можно сделать вывод, что средний размер глобул связующего значительно превосходит размер частиц используемого наполнителя и структура слоя может быть представлена моделью, схематично изображенной на рис. 2, а.

Исходя из этой модели, рассчитаем соотношение между радиусами глобул полимера  $r_n$  и частиц наполнителя  $r_{нн}$ .

Если в единице объема слоя находится  $N_n$  глобул полимера, тогда суммарная поверхность глобул в единице объема

$$S_n^s = 4\pi r_n^2 N_n, \quad (1)$$

а объемная доля полимера в слое

$$\varphi_n = \frac{4}{3} \pi r_n^3 N_n. \quad (2)$$

Взяв отношение левых и правых частей выражений (1) и (2), получим:

$$S_n^y = \frac{3\varphi_n}{r_n}. \quad (3)$$

Поскольку каждая частица наполнителя контактирует с двумя глобулами полимера, то количество частиц наполнителя  $N_n$ , приходящихся на суммарную поверхность глобул полимера в единице объема слоя, можно определить по формуле:

$$N_n = \beta \frac{S_n^y}{2\pi r_n^2}, \quad (4)$$

где  $\beta$  — коэффициент плотности упаковки сферических частиц наполнителя на поверхности полимерных глобул, равный 0,907 для гексагональной упаковки шаров.

Следовательно, объемную долю наполнителя  $\varphi_n$  в слое, структура которого представлена на рис. 2, а, можно найти по формуле:

$$\varphi_n = \frac{4}{3} N_n \pi r_n^3. \quad (5)$$

Подставляя выражение для  $N_n$  из формулы (4), получим окончательное выражение для объемной доли наполнителя:

$$\varphi_n = \frac{2}{3} \beta S_n^y r_n. \quad (6)$$

Находя выражения для  $r_n$  и  $r_n$  из формул (3) и (4), получим следующую связь:

$$\frac{r_n}{r_n} = 2\beta \frac{\varphi_n}{\varphi_n}. \quad (7)$$

Подставляя в выражение (7) численные значения для  $\varphi_n = 0,9$  и  $\varphi_n = 0,1$ , находим:

$$\frac{r_n}{r_n} = 16,3. \quad (8)$$

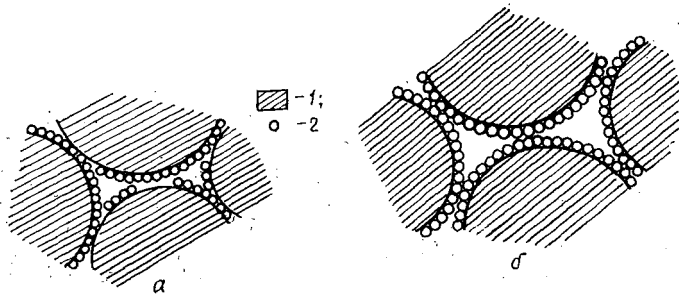


Рис. 2. Модель структуры диэлектрического слоя при объемной доле наполнения: а — 0,10; б — 0,18; 1 — глобула полимера; 2 — частица наполнителя

Резкое падение жесткости при увеличении объемной доли наполнения свыше 0,1 свидетельствует о преобразовании структуры в качественно новое состояние, при котором взаимодействие между структурными элементами предельно ослабляется, а каждая частица наполнителя контактирует лишь с одной глобулой полимера, что соответствует модели слоя, схематично изображенного на рис. 2, б.

В случае второй модели в знаменателе формулы (4) число 2 исчезает, и с учетом того, что  $\varphi_n + \varphi_n = 1$ , объемное содержание наполнителя, соответствующее этой модели, определяем из выражения:

$$\varphi_n = \frac{1}{1 + \frac{1}{4\beta} \frac{r_n}{r_n}} \quad (9)$$

Если в (9) подставить определенное ранее значение  $\frac{r_n}{r_n} = 16,3$ , то получаем:

$$\varphi_n = 0,182.$$

Рассчитанное значение  $\varphi_n$  хорошо совпадает с объемным содержанием наполнителя, при котором (как видно из рис. 1) действительно завершается падение жесткости диэлектрического слоя.

Некоторое повышение динамического модуля сдвига, наблюдаемое при увеличении объемной доли степени наполнения свыше 0,18, можно объяснить, если учитывать изменения физико-механических свойств подложки, происходящие в процессе формирования диэлектрического слоя. Используемый в композиции диэлектрического слоя толуол частично впитывается в подложку и вызывает набухание электропроводного покрытия. В результате происходит релаксация внутренних напряжений, возникающих в подложке после ее поверхностной обработки в клеильном прессе, сушки и отделки на суперкаландре. В конечном итоге структура подложки разрыхляется, ее средняя толщина увеличивается на 2...3 %, а динамический модуль сдвига соответственно падает на 5...7 %.

Такое воздействие применяемого растворителя на подложку ослабляется по мере увеличения степени наполнения диэлектрического слоя, поскольку растворитель быстрее удаляется с поверхности слоя в процессе сушки.

На основании проведенного анализа можно объяснить наблюдаемую зависимость электрофизических свойств диэлектрического слоя от его композиционного состава.

Начальный подъем потенциала зарядки при увеличении объемной доли наполнения слоя до 0,022 обусловлен ограничением деструктурирующего влияния неоднородной поверхности подложки на структуру формирующегося полимерного слоя при введении в его состав термодинамически совместимого со связующим наполнителя — смешанного оксида титана и кремния с поверхностью, модифицированной неполярными соединениями,

Локальный минимум заряжаемости при  $\varphi_n = 0,1$  соответствует максимуму жесткости. Это обусловлено тем, что по мере уменьшения эластичности диэлектрический слой теряет способность релаксировать внутренние напряжения, создающиеся в процессе его формирования. Под действием таких напряжений в слое возникают многочисленные микродефекты, резко снижающие потенциал зарядки.

Восстановление эластичности слоя при увеличении  $\varphi_n$  от 0,1 до 0,18 сопровождается повышением заряжаемости слоя до исходного уровня. Дальнейшее увеличение степени наполнения вызывает разрыхление структуры слоя, появление в нем микропор и понижение потенциала зарядки.

Таким образом, исследования физико-механических свойств многослойного композиционного материала (электростатической бумаги), проведенные с использованием высокочастотного резонансного метода, позволили выявить особенности структуры диэлектрического слоя материала и раскрыть их взаимосвязь с электрофизическими характери-

стиками слоя, определяющими работоспособность материала в системах электростатической записи информации.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Гайдялис В. И., Маркевич Н. Н., Монтримас Э. А. Физические процессы в электрофотографических слоях ZnO.— Вильнюс: Минтис, 1968.— 486 с. [2]. Зосим З. Л., Максимова Т. А. Применение и свойства копировальных видов бумаги: Обзор. информ. / ВНИПИЭИлеспром.— М., 1972.— 36 с. [3]. Исследование влияния композиционного состава диэлектрических покрытий на электрофизические показатели электрографических материалов / А. С. Головков, А. В. Морев, Е. Ф. Воронин и др. // Исследование физико-химических свойств бумаги: Сб. тр. / ЦНИИБ.— М.: Лесн. пром-сть, 1983.— С. 76—85. [4]. ОСТ 13-163—83. Полуфабрикаты целлюлозно-бумажного производства. Резонансный метод определения модуля сдвига и добротности.— М.: Изд-во стандартов, 1983.— 15 с. [5]. Пат. 3717859 США, Electrographic record system, having a self spacing medium / A. D. Brown, C. Heights, J. Blumental.— Оpubл. в 1973 г. [6]. Korczinski A., Rogaczewski L. Papiery do zapisu elektrostatycznego // Przegląd papierniczy.— 1978.— N 8.— S. 271—281.

Поступила 12 сентября 1989 г.

УДК 630\* 892.6

### КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СКИПИДАРА (БЕЗ ПИНЕНА) И ЕГО КОМПОНЕНТОВ В ПРИСУТСТВИИ ТИТАНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

А. Я. КИПОВСКИЙ, В. А. ВЫРОДОВ, Г. А. СТЕПАНОВА

Ленинградская лесотехническая академия

При производстве пиненов и синтетической камфары в качестве побочного продукта в значительных количествах образуется низкосортный скипидар без пинена, который не всегда квалифицированно используют для дальнейшей переработки. В 1979 г. на Борисовском бумажно-лесохимическом заводе на основе экстракционного и обеспи-нененного скипидара было организовано производство полимеров терпенов, однако выход целевого продукта по принятой технологии составляет не более 50...55 %. Благодаря своим уникальным свойствам, полимеры терпенов нашли широкое применение во многих отраслях промышленности: при получении различных адгезивов, клеев-расплавов, клеев, чувствительных к давлению [4, 5]; в композициях для замасливателей стекловолокна, при изготовлении твердых и жидких лыжных масел [1, 6]; в ряде рецептов лакокрасочных материалов. Круг потребителей полимеров терпенов постоянно расширяется, уже сегодня спрос на этот ценный продукт значительно превышает его производство.

В связи с этим возникла необходимость совершенствовать существующую технологию полимеризации скипидара с целью увеличения выхода целевого продукта.

Ранее [2] было показано, что наиболее высокий выход полимерных продуктов достигается при использовании титанового катализатора СТП-82; при этом качество получаемых полимеров полностью соответствовало предъявляемым требованиям.

Исходя из вышесказанного, для изучения реакции полимеризации в качестве исходного сырья был выбран живичный скипидар без пинена, а в качестве катализатора — титановый катализатор СТП-82 Горьковского ПО Оргсинтез. Кинетические закономерности реакции полимеризации в жидкой фазе изучали в интервале температур 100...160 °С. Отдельно рассматривали превращения основных компонентов