

交联型聚乙烯亚胺纸张增湿强剂的制备及作用机理

孙芮君^{1,2}, 李小瑞^{1,2*}, 陈旭永^{1,2}, 张华^{1,2}, 杨凯^{1,2}

(1. 陕西科技大学化学与化学工程学院, 陕西 西安 710021;
2. 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要:通过硅烷偶联剂(KH560)对聚乙烯亚胺(PEI)进行改性制备了一种新型环保湿强剂。采用FT-IR、TG、SEM和Zeta电位仪对改性PEI进行结构表征和性能测试,并分析其与聚酰胺多胺环氧氯丙烷树脂(PAE)联用的增强效果。结果表明,将改性聚乙烯亚胺(PEI-KH560)湿强剂应用于纸张浆内施胶,当添加质量为绝干浆质量的1.6%、助留剂CMC质量分数为0.6%时,纸张的湿抗张指数达到17.42 N·m/g,相对未加入湿强剂试验干抗张指数提高了58.4%,撕裂指数提高了26.4%。与单独使用改性产品相比,PEI-KH560与PAE等质量比联用的湿抗张指数提高23.8%,耐折度提高50.1%。

关键词:交联型聚乙烯亚胺;无氯湿强剂;KH560;撕裂指数;耐折度

中图分类号:TS727+.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)12-0189-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.12.040

Preparation of cross-linked polyethyleneimine paper wet strength agent and study on its action mechanism

SUN Rui-jun^{1,2}, LI Xiao-rui^{1,2*}, CHEN Xu-yong^{1,2}, ZHANG Hua^{1,2}, YANG Kai^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China; 2. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Light Chemical Industry of Ministry of Education, Xi'an 710021, China)

Abstract: A kind of new environmental-friendly wet strength agent is prepared by modifying polyethyleneimine (PEI) with a silane coupling agent (KH560). FT-IR, TG, SEM and Zeta potentiometer are employed to characterize and test the structure of modified PEI, and analyze its effect on paper strength when it is used in conjunction with polyamine epichlorohydrin resin (PAE). Analysis and testing results show that as PEI-KH560 is applied to the internal sizing of paper pulp with an addition amount of 1.6% relative to the absolute dry pulp and the addition amount of CMC is 0.6%, the wet tensile index of the paper reaches 17.42 N·m·g⁻¹, representing an increase of 58.4% compared with the dry tensile index of the blank paper sample; and the tear index increases by 26.4%. Compared with the addition of PEI-KH560 alone, the wet tensile index of the paper increases by 23.8% and the folding endurance increases by 50.1% when modified PEI-KH560 and PAE are used together in an equal mass ratio.

Key words: crosslinked polyethylenimine; chlorine-free wet strength agent; KH560; tear index; folding resistance

目前常用的造纸湿强剂有脲醛树脂(UF)、三聚氰胺甲醛树脂(MF)、聚乙烯亚胺湿强树脂(PEI)、聚酰胺多胺环氧氯丙烷树脂(PAE),其中UF和MF树脂在生产、应用过程中会释放有害的甲醛气体,PAE的生产过程中会产生有机氯,对环境危害比较大。PEI作为一种水溶性高分子聚合物,具有很高的化学反应活性、应用广泛,是目前电荷密度最大的阳离子有机高分子^[1-5]。其分子结构中含有伯胺、仲胺、叔胺等基团^[6],能够与纤维素的羟基产生静电吸引,形成次价力交联网络,从而起到增加纸张湿强度作用,在造纸领域中使用的多为未改性的PEI,湿强效果较热固性树脂差^[7]。

笔者通过硅烷偶联剂(KH560)对PEI进行改

性,KH560具有很高的反应活性^[8-14],其环氧基团可以与PEI进行化学交联,另一端硅氧烷基在一定条件下可以水解形成高活性硅羟基,进而与纸张纤维羟基基团发生脱水反应形成较强的醚键,使聚合物与纸张纤维形成双重交联的三维网络结构,增加纸张的强度性能,特别是增强纸张的湿强性能。

1 实验

1.1 主要试剂

聚乙烯亚胺(PEI相对分子质量为60 000)、羧甲基纤维素(CMC),工业级,陕西邦希化工有限公司生产;KH560、甲醇、NaOH、冰醋酸、己二酸、二乙烷三胺、对甲苯磺酸、环氧氯丙烷,AR,天津科密欧

收稿日期:2020-08-26;修回日期:2020-10-09

作者简介:孙芮君(1993-),女,硕士研究生,研究方向为造纸工业,729705814@qq.com;李小瑞(1958-),女,博士,教授,研究方向为特种纸专用高效表面处理剂的研制及其应用基础研究,通讯联系人,605554198@qq.com。

化学试剂公司生产;PAE,自制。

1.2 KH560 改性聚乙烯亚胺的合成

将一定比例的 KH560、PEI 和甲醇依次加入三口烧瓶,在 50℃ 水浴搅拌条件下反应至样品黏度达到要求,加入适量的 NaOH 溶液继续反应,冷却至室温,用冰醋酸调节 pH 为中性。

PEI 与 KH560 反应机理如图 1 所示。KH560 的环氧基与 PEI 的氨基发生开环加成反应。

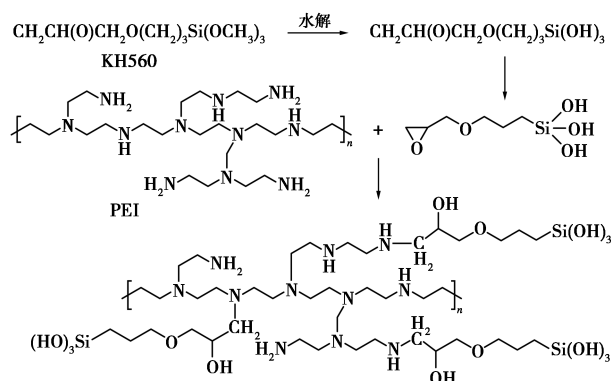


图 1 PEI-KH560 的合成路线

1.3 聚酰胺多胺环氧氯丙烷的合成

按照 $n(\text{己二酸}) : n(\text{二乙三乙胺}) = 1 : 1.05$, 将二乙三乙胺、适量的水和二甲苯磺酸加入三口烧瓶,缓慢加入己二酸,搅拌加热至 120℃ 左右反应 30 min,升温至 160℃ 保温蒸馏 6 h,冷却后加入适量蒸馏水调至固含量为 50% 的 (PPC) 水溶液。取适量的 PPC 水溶液,在 70℃ 搅拌条件下滴加环氧氯丙烷反应至溶液黏度合适,加入适量的冰醋酸中止反应,得到固含量为 12.5% 的 PAE 水溶液。

1.4 改性 PEI 的应用

按照理论定量 80 g/m² 称取一定量的纯木浆特种纸浆,加入助留剂和湿强剂,在 ZQJ1-B 型纸样抄取器(陕西科技大学机械厂生产)进行抄片。将手抄片置于 105℃ 烘箱内干燥 10 min。

1.5 改性聚乙烯亚胺 (PEI) 性能检测

1.5.1 流变性能的测试

利用 Brookfield DV-III Ultra 型流变仪(美国博勒飞公司生产)于 20℃ 下测定改性 PEI 表观黏度。

1.5.2 IR 分析

利用 VERTEX 70 型傅里叶红外光谱仪(德国布鲁克公司生产)对 PEI 进行分析,采用 KBr 压片法。

1.5.3 TG 分析

利用 TGAQ500 型热重分析仪(美国 TA 公司生产)对 PEI 进行分析, N₂ 气氛,温度范围为 30 ~ 500℃,升温速率为 10℃/min。

1.5.4 纸张物理性能测定

纸张抗张强度根据国标 GB/T 453—1989 采用 DLS-03 型抗张强度试验仪(济南三泉中石实验仪器有限公司生产)进行测试;纸张撕裂度根据 GB/T 455—2002 采用 SLD-J 型纸张撕裂度测定仪(济南精基试验仪器有限公司生产)进行测试;纸张耐折度根据 GB/T 457—2008 采用电脑测控耐折度仪进行测试。

1.5.5 浆料 Zeta 电位测试

将不同纸张增强剂加入纸浆搅拌均匀,静止 3 min 后用纳米粒度表面电位分析仪(美国 Malvern 公司生产)测定电位。

1.5.6 纸张微观形貌扫描电镜 (SEM) 测试

利用 VEGA 3 SBH 扫描电子显微镜对纸张进行扫描分析。

2 结果与讨论

2.1 改性 PEI 的流变性能

PEI 质量分数为 10% 时,不同质量分数 KH560 下 PEI/KH560 的黏度曲线如图 2 所示。

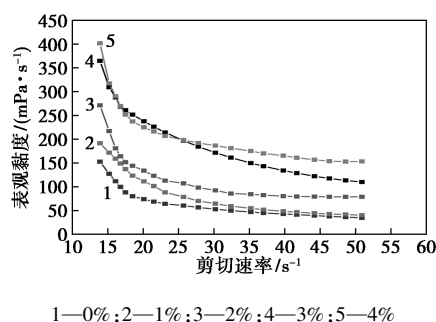


图 2 不同质量分数 KH560 下 PEI-KH560 的黏度曲线

由图 2 可知,随着 KH560 质量分数的增加,产品的黏度不断增大。这是由于 PEI 本身含有大量的胺基,引入的硅羟基基团使整个体系中产生更多的化学交联基团,形成支化大分子,黏度变大。当 KH560 用量过多时,较多的硅羟基与 PEI 分子间氢键作用加强,局部范围形成三维交联网络,反应体系黏度急聚上升,体系在很短时间内达到凝胶状态,导致实验失败。结果表明,PEI 和 KH560 的质量比为 10:2 时得到产品最佳,表观黏度达到 271.4 mP·s。

2.2 改性 PEI 的 IR 分析

PEI、KH560 和改性 PEI 的红外谱图如图 3 所示。

从图 3 中谱线 1 可以看出,910 cm⁻¹ 处为环氧结构的伸缩振动吸收峰,1 093 cm⁻¹ 和 824 cm⁻¹ 为硅

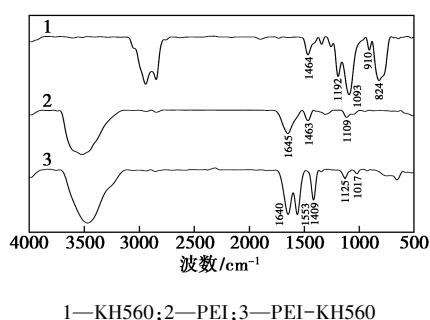
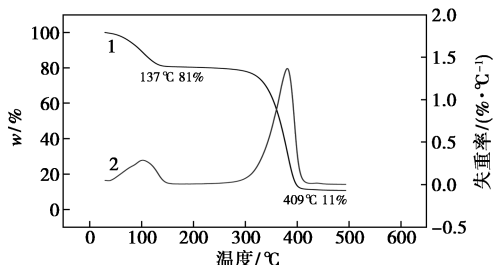


图3 KH560、PEI 和 PEI-KH560 的红外谱图

氧硅键的伸缩振动吸收峰^[15]。从图3中谱线2可以看出,1 645 cm^{-1} 和1 463 cm^{-1} 为伯胺和仲胺 N—H 面内弯曲振动吸收峰,1 109 cm^{-1} 为 C—N 伸缩振动吸收峰^[16-19]。从图3中谱线3可以看出,1 640 cm^{-1} 和1 553 cm^{-1} 处为 N—H 面内弯曲振动吸收峰,1 125 cm^{-1} 处出现 C—N 伸缩振动吸收峰,1 017 cm^{-1} 处出现硅氧键的特征吸收峰,910 cm^{-1} 处环氧吸收峰消失。这些吸收峰的改变表明 PEI 与 KH560 上环氧基发生了反应,得到 PEI-KH560。

2.3 TG 表征结果

改性 PEI 的热稳定性分析结果如图4所示。



1—TG;2—DTG

图4 PEI-KH560 的 TG/DTG 曲线

由图4中谱线1可知,PEI-KH560 的热损失主要包括2个阶段:第1阶段在137°C前,由于 PEI-KH560 中的水分子挥发,质量损失率约为19%;第2阶段,263°C后聚合物开始分解,当温度升高至409°C时,质量损失率为78%。由图4中谱线2可知,聚合物最大热损失温度为382°C,最大热损失率为1.35%/°C。当温度高于409°C后,样品质量不再发生变化,固体剩余11%。因此,改性产品的热稳定性良好。可保证在造纸施胶过程中 PEI-KH560 不会发生降解。

2.4 改性 PEI 对纸张物理性能的影响

改性 PEI 含有较多的阳离子基团,可以与带负电的纤维素羟基发生静电反应,引入的硅羟基基团可以与纤维羟基产生化学交联,在纤维之间形成三

维网络结构,增强了纸张的物理性能。同时改性 PEI 树脂可以有效中和纤维表面电荷,絮凝成团使纤维比表面积降低,滤水速度加快。浆内施胶原理图5所示。

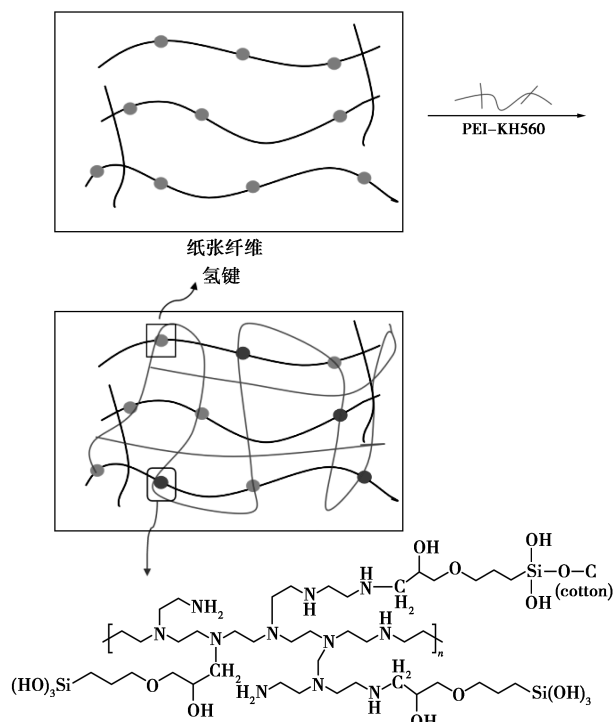
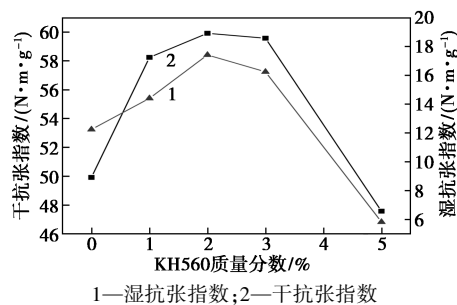


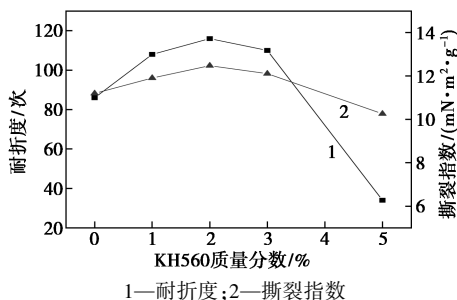
图5 PEI-KH560 浆内施胶原理图

2.4.1 PEI 与 KH560 质量比对纸张强度的影响

当改性 PEI 质量为绝干浆质量的1.6%、CMC 质量分数为0.6%时,KH560 质量分数对纸张强度影响如图6所示。



(a) 不同 KH560 质量分数对纸张干湿抗张指数影响



(b) 不同 KH560 质量分数对纸张撕裂指数和耐折度影响

图6 不同 KH560 质量分数对纸张性能的影响

从图 6 中可以看出,未加入湿强剂的纯木浆纤维纸抄片的纸张干抗张指数为 $37.83 \text{ N}\cdot\text{m}/\text{g}$,湿抗张指数为 $3.5 \text{ N}\cdot\text{m}/\text{g}$,湿强度为 9.3% ,撕裂指数为 $9.87 \text{ mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$,耐折度为 22 次。体系中加入施胶剂后,随着 KH560 质量分数的增加,纸张干抗张指数、湿抗张指数、湿强度及耐折度呈现出先上升后下降的趋势。当 PEI 与 KH560 质量比为 10:2 时,纸张的干、湿抗张指数达到最大,分别为 $59.92 \text{ N}\cdot\text{m}/\text{g}$ 和 $17.42 \text{ N}\cdot\text{m}/\text{g}$,湿强度为 29.1% ,撕裂指数为 $12.48 \text{ mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$,耐折度为 116 次。相对未加入湿强剂试验干抗张指数提高了 58.4% ,撕裂指数提高 26.4% 。这是由于改性 PEI 分子中引入的硅羟基与纤维表面的羟基发生反应,一部分氢键被共价键取代形成 Si—O—C 共价键,在纤维之间形成化学交联的三维互联贯穿网络,增加了纤维之间的粘接力,当纸张被润湿时,不会导致由于氢键被破坏使强度下降。KH560 用量过多易引起 KH560 自聚而形成较大的颗粒,与纤维的结合位点减少,纸张被水润湿后,破坏纤维中原有的氢键结合,降低了手抄片的强度。实验表明,PEI 与 KH560 质量比为 10:2 时反应所得产品性能最佳。

2.4.2 添加剂 CMC 对纸张湿强度的影响

当施胶剂质量分数为 1.6% 时,助留剂 CMC 质量分数对纸张性能的影响如图 7 所示。

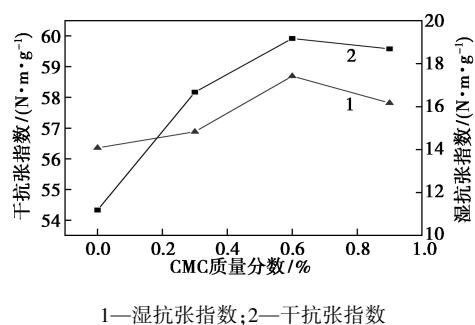


图 7 CMC 质量分数对纸张强度的影响

由图 7 可知,当 CMC 质量分数从 0 升高到 0.6% 时,纸张干抗张指数从 $37.83 \text{ N}\cdot\text{m}/\text{g}$ 增加到 $59.92 \text{ N}\cdot\text{m}/\text{g}$,提高了 10.3% ;湿抗张指数从 $14.08 \text{ N}\cdot\text{m}/\text{g}$ 增加到 $17.42 \text{ N}\cdot\text{m}/\text{g}$,提高了 23.7% 。这是由于在纸浆中加入 CMC 分子有效降低了纸张纤维的电负性,提高了阳离子结合位点,能够与阳离子性 PEI-KH560 结合成牢固的网状结构,从而增加 PEI 的留着率,提高改性 PEI 的湿强作用。当 CMC 用量过多时,纸张物理性能会下降,这是由于 CMC 比纸张纤维具有更强的与阳离子增强剂结合能力,过多

引入出现树脂障碍,使增强剂失去与纸张纤维结合的能力。

2.4.3 PEI-KH560-PAE 对纸张强度的影响

当增强剂的质量分数为 1.6% 、助留剂 CMC 质量分数为 0.6% 时,PEI-KH560 与 PAE 质量比对纸张强度的影响如表 1 所示。

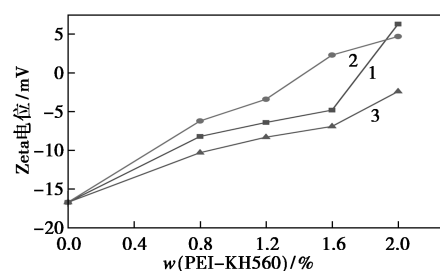
表 1 PAE 添加量对纸张强度的影响

$m(\text{PEI-KH560}) : m(\text{PAE})$	1:0	7:3	5:5
干抗指数 / (N·m·g ⁻¹)	59.92	65.67	66.75
湿抗指数 / (N·m·g ⁻¹)	17.42	21	21.58
湿强度 / %	29.1	31.9	32.3
耐折度 / 次	116	173	180
撕裂指数 / (mN·m ² ·g ⁻¹)	12.48	14.31	14.66

由表 1 可以看出,当改性 PEI-KH560 与 PAE 等质量联用时,纸张的干抗张指数提高了 11.3% ,湿抗张指数提高了 23.8% ,耐折度提高了 50.1% ,撕裂指数提高了 14.2% 。这是由于 PAE 树脂与改性 PEI 交联产生协同作用。体系中引入的阳离子基团中和纤维表面负电荷,使添加剂更多地留在纸张纤维上,同时也增加了纤维与纤维之间的结合位点,纸张纤维形成更加稳定的三维交联网络,使纸张的物理性能增加。

2.5 改性 PEI 用量对 Zeta 电位的影响

纸浆表面 Zeta 电位可直观地表现出 PEI 在纸张表面的留着性^[20],改性 PEI 对 Zeta 电位的影响如图 8 所示。



1— $w(\text{KH560}) = 0\%$; 2— $w(\text{KH560}) = 2\%$; 3— $w(\text{KH560}) = 4\%$

图 8 KH560 质量分数对浆料 Zeta 的影响

由图 8 可知,PEI 加入体系后与纤维作用使 Zeta 电位连续上升。由于 PEI-KH560 树脂的阳离子性强,电位上升更加明显。当 PEI-KH560 质量为浆料质量的 1.6% 时电位趋近于 0。这是由于纤维中加入的 PEI-KH560 中和了纸张纤维表面电荷。纸张极性降低,水分子难以在纤维表面浸湿,纤维形成紧密絮团,比表面积减小,使絮团的含水能力降低,从而加快了滤水能力。PEI-KH560 添加量过多

会导致纸张纤维过分絮凝,影响纸张的物理性能。当 KH560 质量分数过高时,同添加量浆料电位上升的不理想,这是因为 KH560 的硅羟基会与 PEI 分子中氨基形成氢键,降低了 PEI 的阳离子性。

2.6 纸张微观结构检测(SEM)

纸张纤维微观结构扫描(SEM)结果如图9所示。

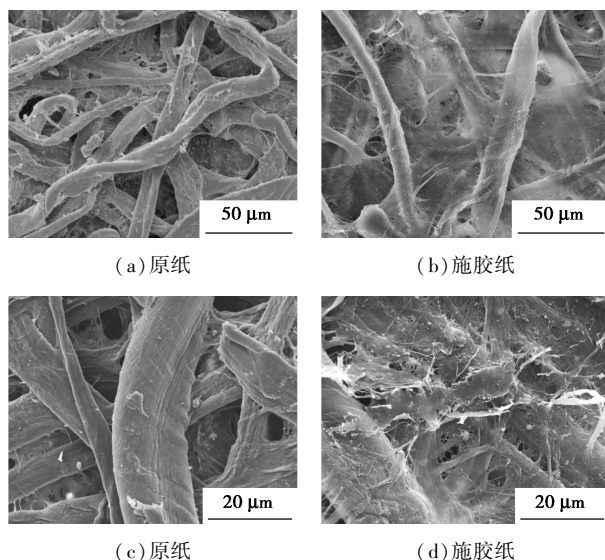


图9 纸张表面扫描电镜图原纸和浆内施胶后纸张微观图

由图9可以看出,原纸纤维之间空隙较大,纤维结合强度不紧密,当纤维被水分子浸湿后,易溶胀发生断裂。加入 PEI-KH560 后,在纸张纤维表面形成一层薄膜和丝状物,填补了纤维之间的空隙,增加了纤维之间紧密结合的能力。这是由于施胶剂与纤维之间形成的氢键和共价键增加了分子间作用力,在纤维的表面形成牢固网状结构,提高了纤维之间作用力,从而提高纸张的各项物理性能。

3 结论

(1)用硅烷偶联剂改性 PEI 得到固含量为 12% 的无氯高支化阳离子纸张增湿强剂 PEI-KH560。应用于浆内施胶,利用改性分子高阳离子性以及功能性硅羟基基团与纤维形成化学交联形成三维网络结构,提高了纤维的粘结力。当产品添加质量为绝干浆质量的 1.6%、CMC 助留剂质量分数为 0.6% 时,纸张的干湿抗张指数分别为 59.92 N·m/g 和 17.42 N·m/g,撕裂指数为 12.48 mN·m²/g,耐折度为 116 次。

(2)PAE 与 PEI-KH560 的协同作用提高了纸张纤维间的作用力,增强了纤维强度。PEI-KH560

与 PAE 等质量比联用,施胶质量为绝干浆质量的 1.6% 时,纸张湿抗张指数达到 66.75 N·m/g,湿抗张指数为 21.58 N·m/g,耐折度为 180 次,撕裂指数为 14.66 mN·m²/g,各项强度性能均明显提高。

参考文献

- [1] 贾晋,栾胜基,吴爱华.聚乙烯亚胺对重金属离子的吸附和应用[J].高分子通报,2014,(11):34-44.
- [2] Lv P, Zhou C, Zhao Y, et al. Modified-epsilon-polylysine-grafted-PEI-β-cyclodextrin supramolecular carrier for gene delivery [J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 168: 103-111.
- [3] 宣扬,蒋官澄,宋然然,等.超支化聚乙烯亚胺作为钻井液页岩抑制剂研究[J].中国石油大学学报(自然科学版),2017,41(6):178-186.
- [4] 张昕,高保娇,申艳玲.季铵化聚乙烯亚胺对低碳钢缓蚀性能与机理[J].应用化学,2008,(2):212-217.
- [5] 岳玉亭,王云丰,刘春亮.助留剂聚乙烯亚胺与聚丙烯酰胺的应用对比[J].中华纸业,2018,39(8):31-33.
- [6] 丰茂英,周建强,付广权,等.电位滴定法分析聚乙烯亚胺中的伯、仲、叔胺含量[J].云南化工,2018,45(10):122-123.
- [7] 魏军凤,李小瑞,李刚辉.甘油环氧树脂改性聚乙烯亚胺纸张增强剂的制备及应用[J].中华纸业,2008,29(20):42-45.
- [8] 刘会媛,李德玲,李星.硅烷偶联剂 KH-560 改性纳米二氧化硅[J].化学世界,2011,(8):11-13,17.
- [9] 黄开麟,伊卓.聚乙烯亚胺的合成及应用[J].精细与专用化学品,2019,27(12):4-9.
- [10] Li J, Liu H, Wang C, et al. A facile method to fabricate hybrid hydrogels with mechanical toughness using a novel multifunctional cross-linker [J]. RSC Adv, 2017, 7(56): 35311-35319.
- [11] Xu L, Zhuang W, Xu B, et al. Fabrication of superhydrophobic cotton fabrics by silica hydrosol and hydrophobization [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(13): 5491-5498.
- [12] 张明飞,魏婷,易红玲,等.功能化氧化石墨烯/聚氨酯-环氧树脂复合材料的制备及其性能[J].材料科学与工程学报,2019,37(6):967-972.
- [13] Keawwattana W, Thuechart T, Limtrakul J. The effect of coupling agents on natural zeolite-filled natural rubber [J]. Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 2011, 5(5): 413-422.
- [14] 王梅花,李世伟,费贵强.环保型无氯高支化湿强剂的制备与研究[J].应用化工,2019,48(11):2623-2626.
- [15] 何雪梅,杜梅,沈雪柏.壳聚糖季铵盐/硅杂化膜对棉纤维的表面修饰[J].纺织学报,2016,37(2):97-102.
- [16] 李小瑞,魏军凤.聚乙烯亚胺/环氧氯丙烷增湿强剂的制备及其作用机理[J].中国造纸,2008,(8):32-35.
- [17] 王冬梅,曹金丽,张怡,等.红外光谱法研究聚乙烯亚胺的结构[J].光谱学与光谱分析,2016,(S1):199-200.
- [18] 茅群龙,张艳,张翌.红外光谱法实时跟踪支化聚乙烯亚胺/甲基丙烯酸缩水甘油酯的官能团反应[J].高分子材料科学与工程,2013,29(11):28-30.
- [19] Yang Q, Runge T. Cross-linked polyethylenimine for selective adsorption and effective recovery of lignocellulose-derived organic acids and aldehydes [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(1): 933-943.
- [20] 杨桂珍.浆料配比对 Zeta 电位和湿强剂作用效果的影响[J].造纸科学与技术,2016,35(6):56-58,91. ■