

线型遥爪聚合物 TDI-PBS 的合成 及其改善纸张强度的研究

张昌辉, 夏 雷, 李新平, 赵 霞
(陕西科技大学化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘要:以丁二酸和丁二醇为原料, 采用溶液与熔融结合法合成了端羟基聚丁二酸丁二醇酯(PBS), 用甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)对 PBS 封端, 合成了线性遥爪型纸张增强剂 TDI-PBS, 考察了该聚合物对纸张物理性能的增强效果。结果表明, 采用浸渍法、当 PBS 相对分子质量为 7 500 左右、TDI-PBS 溶液质量分数为 12%、熟化温度为 100℃、熟化时间为 60 min 时, TDI-PBS 能将纸张的干强度提高 35.46%, 湿干强比达到 22.93% (达到原纸干强的 31.06%), 耐破度增加 1 倍, 撕裂度也有一定改善。

关键词:聚丁二酸丁二醇酯; 甲苯-2,4-二异氰酸酯; 线性遥爪型聚合物; 纸张增强剂

中图分类号: TS727.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)05-0043-03

Synthesis of linear telechelic polymer TDI-PBS and its performance on paper strength enhancement

ZHANG Chang-hui, XIA Lei, LI Xin-ping, ZHAO Xia

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an Shaanxi 710021, China)

Abstract: The hydroxy-tailed linear poly(butylene succinate)s(PBS) are synthesized by solution polymerization combined with melt polycondensation from succinic acid and 1,4-butanediol. Then the TDI terminated linear telechelic polyester prepolymers (TDI-PBS) are synthesized by toluene-2,4-diisocyanate(TDI) and PBS using solution polycondensation. The paper strength enhancement of TDI-PBS is investigated. The results show when the molecular weight of PBS is about 7 500 with 12w% of TDI-PBS, 60 min of reaction time and about 100℃ of reaction temperature, the dry strength of paper is enhanced by 35.46%, the ratio of wet strength and dry strength is 22.93%, bursting strength is heightened by 1 fold, and tearing strength is also improved.

Key words: poly(butylene succinate); toluene-2,4-diisocyanate; linear telechelic polymer; paper strengthening agent

纸张中含有大量羟基, 与异氰酸酯类小分子化合物发生聚合反应后能增加纸张的干湿强度性能, 但处理后纸张强度性能改善有限, 且会导致纸张变脆、返黄^[1]。异氰酸酯和聚醚二元醇的共聚物, 由于具有柔性的分子主链, 在赋予纸张良好的干强度的同时能明显改善纸张的柔韧性, 可是亲水性的聚醚分子主链会导致纸张湿强度下降^[2]。用疏水性的脂肪族聚酯替代聚醚, 可望同时改善纸张的干湿强度性能。聚丁二酸丁二醇酯(PBS)^[3-4]作为造纸化学品的研究还鲜有报道, 笔者设想在端羟基聚丁二酸丁二醇酯的基础上, 将聚丁二酸丁二醇酯与二元异氰酸酯共聚, 形成遥爪型异氰酸酯基封端的脂肪族聚氨酯预聚物, 然后将该预聚物与纸张中的羟基聚氨酯化, 以改善纸张的干湿强度性能。纸张经聚氨酯化处理后可以成为一种高强度、耐水、耐油的新型

特种纸^[1]。

1 实验部分

1.1 主要原料

丁二酸、1,4-丁二醇、甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)、氯化亚锡、二月桂酸二丁基锡、甲苯、氯仿、甲醇、四氢呋喃(THF), 均为分析纯。

1.2 端羟基 PBS 聚合物的合成^[5]

将 0.1 mol 丁二酸、0.13 mol 丁二醇、50 mL 甲苯、适量催化剂氯化亚锡加入到 250 mL 三口烧瓶中, 安装搅拌器、分水器和回流冷凝管; 控制油浴温度为 140℃, 在搅拌下反应 1 h 后, 打开分水器活塞将甲苯蒸出。拆除分水器 and 回流冷凝管, 将反应装置改为减压蒸馏装置, 通氮气, 搅拌下减压至真空度为 1.3 kPa 左右, 油浴温度升至 220℃, 恒温反应

1 h。反应结束后,将产物趁热取出,用适量氯仿溶解,将氯仿溶液倒入适量甲醇中,产物以白色絮状物形式析出,过滤后,在 50℃ 下真空干燥后备用。采用相同的合成工艺,220℃ 下恒温反应时间分别控制为 0.5、1.0、1.5、2.0 h,合成得到 4 种不同分子质量的 PBS 聚合物(记为 PBS-1、PBS-2、PBS-3、PBS-4)。

1.3 TDI-PBS 预聚物溶液的合成

将 0.5 mL TDI 溶解在 10 mL 无水 THF 中,配制成 TDI 溶液;将 13 g PBS 溶解在 50 mL 无水 THF 中,配制成 PBS 溶液。在通风橱内将上述 TDI 溶液置于装有回流冷凝管、搅拌器、温度计的四口烧瓶中,搅拌下,加入适量催化剂二月桂酸二丁基锡,控制反应温度为 60℃,将 PBS 溶液逐滴加入到四口烧瓶中,反应 1 h 后,加入适量 THF(加入计量的 THF 溶剂得到质量分数分别为 2%、4%、6%、8%、10%、12%、14%、16% 的预聚物溶液),立即用于纸张的聚氨酯化处理。

1.4 TDI-PBS 对纸张的聚氨酯化

(1) 纸张脱水:将用于处理的试验用纸(复印纸,70 g/m²)放入鼓风干燥箱中在 105℃ 下脱水 4 h。溶剂脱水:向 THF 溶剂中加入无水 CaCl₂,使其脱水 24 h。

(2) 纸张的聚氨酯化:将脱水处理的试验用纸在上述不同质量分数的溶液中浸渍 5 s,然后在通风橱中干燥 5 min,再在鼓风干燥箱中 60℃ 下反应 10 min,最后升温至 105℃ 加热熟化 2 h。

1.5 分析测试

核磁共振氢谱(¹H-NMR)用瑞士 Bruker 公司 Avance 300 型核磁共振仪测定;傅里叶变换红外光谱(FT-IR)用美国 Nicolet 公司 Nicolet NEXUS-470 型红外光谱仪测定;GPC 用美国 Waters 公司 515-2414 型凝胶渗透色谱仪进行测定。纸张的强度性能均按国家有关标准进行测定:裂断长(GB/T 453-2002)、湿裂断长(GB/T 465.2-1989)、撕裂度(GB/T 455-2002)、透气度(GB/T 5402-2003)、耐破度(GB/T 454-2002)。

2 结果与讨论

2.1 端羟基 PBS 的表征

表 1 为聚酯样品的 GPC 测定结果。随着反应时间的延长,聚酯产物的相对分子质量也随之增大,数均相对分子质量(M_n)从 7 688 增大到 16 068,重均相对分子质量(M_w)从 13 081 增大到 28 333。相

对分子质量分布(M_w/M_n)相差不大,均维持在 1.75 左右,说明其具有较窄分子质量分布。图 1(a)中 2 868 cm⁻¹和 2 943 cm⁻¹处为亚甲基的伸缩振动吸收峰,1 728 cm⁻¹和 1 165 cm⁻¹处分别为羰基的伸缩振动吸收峰和酯基中 C—O 键的伸缩振动吸收峰;3 446 cm⁻¹处出现的吸收峰是羟基的特征吸收峰。由图 1(b)中聚丁二酸丁二醇酯的核磁共振氢谱显示了 3 个吸收峰, $\delta = 4.12$ 处针对 1,4-丁二醇单元上与氧原子相连的 2 个亚甲基; $\delta = 2.63$ 处针对丁二酸单元上与羰基相连的 2 个亚甲基; $\delta = 1.71$ 处针对聚酯结构中羰基基团不相邻的亚甲基上的质子吸收;3 个吸收峰的面积比为 1:1:1。

表 1 端羟基 PBS 的相对分子质量测定结果

样品	反应时间/h	M_n	M_w	M_p	M_w/M_n
PBS-1	0.5	7688	13081	12397	1.70
PBS-2	1.0	8963	15556	14537	1.74
PBS-3	1.5	12265	21711	21380	1.77
PBS-4	2.0	16068	28333	27339	1.75

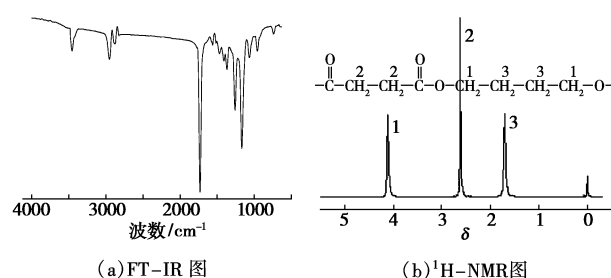


图 1 端羟基 PBS 的 FT-IR 与 ¹H-NMR 谱图

2.2 TDI-PBS 对纸张强度性能的影响

2.2.1 TDI-PBS 浸渍液质量分数对纸张强度性能的影响

在熟化时间 1 h、熟化温度 100℃ 下,研究了含 TDI-PBS 不同质量分数的浸渍液对纸张强度性能的影响,结果如表 2 所示。当浸渍液质量分数大于 12% 后,之前一直增强的湿强度虽继续改善,但干强度反而下降;质量分数为 6% 时撕裂度最佳,质量分数为 14% 时耐破度最佳。异氰酸酯基与纤维素中的羟基生成氨基甲酸酯结构,TDI-PBS 起到架桥作用,将相对较远的纤维通过化学键连接在一起,提高了纸张的强度,且由于聚酯链的疏水性,阻碍了水分子对纤维的润胀作用,明显改善了纸张的湿强度。但大量的类似聚合物必然导致体系中异氰酸酯基含量过高,异氰酸酯之间发生自聚反应,影响到其与纸张的结合,强度性能下降。综上所述,浸渍液的质量

分数宜选用 12%。

表 2 含 TDI-PBS 不同质量分数的浸渍液对纸张强度性能的影响

质量分 数/%	干裂断 长/km	湿裂断 长/km	湿干强 比/%	撕裂度/ mN	透气度/ $\mu\text{m}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	耐破度/ kPa
0	4.54	—	—	364.81	8.36	112
2	4.59	0.83	18.08	370.26	7.23	128
4	4.66	1.09	23.39	379.34	5.85	147
6	4.74	1.17	24.68	385.61	4.31	151
8	4.84	1.28	26.45	384.83	3.27	158
10	5.68	1.32	23.24	379.28	2.51	165
12	6.15	1.41	22.93	376.41	1.97	174
14	5.73	1.75	30.54	371.62	1.62	175
16	5.08	1.96	38.58	369.85	1.39	169

2.2.2 熟化温度对纸张性能的影响

在浸渍液质量分数 12%、熟化时间 1 h 的条件下分别考察了不同熟化温度对浸渍后的纸张的影响。由表 3 可见,当熟化温度为 100℃时纸张的裂断长最大;纸张的湿裂断长在 120℃时基本达到顶点;撕裂度在 100℃时均达到最佳值。高温有利于异氰酸酯与纸张的聚氨酯化、纸张强度性能的改善,但温度过高时,一部分异氰酸酯基相互之间发生自聚,导致纸页的返黄和变脆,影响纸张的外观和实用性,另外过高的温度也将导致能耗和操作难度的增加。所以宜选择 100℃为最佳的熟化温度。

表 3 熟化温度对纸张强度性能的影响

熟化温 度/℃	干裂断 长/km	湿裂断 长/km	湿干强 比/%	撕裂度/ mN	透气度/ $\mu\text{m}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	耐破度/ kPa
80	4.93	1.34	27.18	371.62	2.67	161
100	6.15	1.41	22.93	376.41	1.97	174
120	5.36	1.69	31.53	374.22	2.50	184
140	5.69	1.67	29.35	369.28	3.49	242

2.2.3 熟化时间对纸张强度性能的影响

在浸渍液质量分数 12%、熟化温度 100℃的条件下,考察了纸张各项强度指标随熟化时间的变化情况。由表 4 可见,熟化时间为 60 min 时纸张的裂断长达到最佳值,但与 30 min 时相差不大,继续延长熟化时间,裂断长呈现下降趋势。这是因为异氰酸酯基与纤维上的羟基生成聚氨酯的过程很迅速,30 min 即可反应完全;湿裂断长随着熟化时间的延长而增加,说明熟化时间的延长有利于异氰酸酯基与其他含活泼氢的物质反应,在纸张表面形成一层抗水的类似薄膜的结构。因此 60 min 为最佳的熟化时间。

表 4 熟化时间对纸张强度性能的影响

熟化时 间/min	干裂断 长/km	湿裂断 长/km	湿干强 比/%	撕裂度/ mN	透气度/ $\mu\text{m}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	耐破度/ kPa
30	5.91	1.38	23.35	369.97	1.76	171
60	6.15	1.41	22.93	376.41	1.97	174
90	5.35	1.53	28.60	384.26	2.21	166
120	4.86	1.69	34.77	386.43	2.60	155

2.2.4 PBS 相对分子质量对纸张强度性能的影响

合成了 5 种具有不同分子质量的 PBS 来考察聚酯分子质量对纸张的影响,结果如表 5 所示(浸渍液质量分数 12%、反应时间 1 h、反应温度 100℃)。相对分子质量在 12 265 时纸张的各项强度性能最差,在 16 068 时纸张的强度性能达最佳值,但与 7 688 时相差不大。得到高的分子质量需要延长反应时间,故选择相对分子质量在 7 500 左右的 PBS 为宜。

表 5 PBS 相对分子质量对纸张强度性能的影响

样品	相对 分子 质量	干裂 断长/ km	湿裂 断长/ km	湿干 强比/ %	撕裂 度/ mN	透气度/ $\mu\text{m}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	耐破度/ kPa
PBS-1	7688	5.59	1.72	30.77	357.26	1.82	163
PBS-2	8963	5.32	1.69	31.77	351.64	1.76	165
PBS-3	12265	5.02	1.62	32.28	342.13	1.58	154
PBS-4	16068	6.15	1.71	27.81	376.41	1.97	174

2.2.5 TDI-PBS 与 TDI 对纸张作用效果的比较

在浸渍液质量分数 12%、熟化温度 100℃、熟化时间 30 min 条件下比较了 TDI-PBS 聚合物与 TDI 对纸张的处理效果。由表 6 可见,用 TDI-PBS 聚合物处理过的纸张干强度达到了空白纸张干强度的 135.46%,湿强达到了原纸干强的 31.06%,撕裂度、耐破度得到改善;与用 TDI 单独处理纸张相比,无论是干强度还是湿强度都有很大的提高,干强度提高了 11.82%,湿强度提高了 38.24%。这说明 TDI-PBS 聚合物上的异氰酸酯基能更好地与不同纤维上的羟基结合,更容易与纤维发生交联反应。

表 6 TDI-PBS 与 TDI 的比较

	裂断 长/ km	湿裂 断长/ km	湿干 强比/ %	撕裂 度/ mN	透气度/ $\mu\text{m}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	耐破度/ kPa
空白纸样	4.54	—	—	364.81	8.36	112
TDI 处理纸样	5.50	1.02	18.57	431.49	6.67	136
TDI-PBS 处理 纸样	6.15	1.41	22.93	376.41	1.97	174

(下转第 47 页)

(DBTDL),化学纯。

1.2 异氰酸酯基封端的聚氨酯预聚体的合成

在装有搅拌器、冷凝管、氮气管的三颈瓶中加入计量的二异氰酸酯、聚醚二元醇及催化剂,常温搅拌,恒温后缓慢升温至预定温度,保温反应。每隔一段时间测定异氰酸酯基团的含量,进而确定反应终点,直至端异氰酸酯基(NCO)含量达到理论值。

1.3 双键单封端的聚氨酯丙烯酸酯大分子单体的合成

在上述聚氨酯预聚体的反应体系中加入占体系质量10%左右的乙酸丁酯溶剂,待温度降至50℃以下,加入与聚氨酯预聚体等摩尔的HEA、1.2倍于聚氨酯预聚体摩尔量的正丁醇封端剂,升温到58~60℃,保温反应至NCO基含量接近零。将制得的聚氨酯大分子单体用适量的乙酸乙酯溶解、石油醚中沉淀进行纯化,溶解-沉淀重复3次以上,在55℃真空干燥,保存备用。

1.4 测定与表征

体系中异氰酸酯基团含量采用二正丁胺法测定^[10]。聚氨酯丙烯酸酯大分子单体中的双键含量采用碘值法测定^[10]。聚氨酯预聚物或聚氨酯大分子单体使用德国BRUKER OPTICS公司 TENSOR27型傅里叶变换红外光谱仪进行红外光谱测试(溴化钾);聚氨酯大分子单体用CDCl₃溶解,在德国BRUKER OPTICS公司 AV600超导核磁共振谱仪上进行核磁共振氢谱(¹H-NMR)测试。

2 结果与讨论

2.1 双键单封端聚氨酯大分子单体的分子设计

双键单封端聚氨酯大分子单体的制备分2步进

(上接第45页)

3 结语

以丁二酸和丁二醇为原料,采用溶液与熔融结合法合成了端羟基聚丁二酸丁二醇酯,用TDI对其封端,合成了线性遥爪型纸张增强剂TDI-PBS。考察了聚合物TDI-PBS对纸张强度性能的增强效果,结果表明采用浸渍法、PBS相对分子质量7500左右、TDI-PBS溶液质量分数12%、熟化温度100℃、熟化时间60min时聚合物对纸张的综合作用效果最为显著。TDI-PBS能使纸张的干强度达到原纸干强的135.46%,湿干强比达到22.93%(达到原纸干强的31.06%),耐破度达到原纸的2倍,撕裂度也有

行。第一步是以过量IPDI和PEG进行齐聚反应制备两端为异氰酸酯基的聚氨酯预聚物;第二步是加入正丁醇和(甲基)丙烯酸羟乙酯进行共封端反应制备目标产物。IPDI分子结构中的一个-NCO基与亚甲基相连(伯异氰酸酯基),另一个-NCO基与环相连(仲脂环异氰酸酯基),因伯异氰酸酯基被 β -位置上的甲基取代物环己烷环和它的相邻的甲基有效地保护起来,故仲脂环异氰酸酯基的活性大于伯异氰酸酯基的活性^[11]。当改变催化剂或反应温度,2个NCO基团的反应活性差异程度会有显著的加大。采用二月桂酸二丁基锡为催化剂,较低的反应温度将使2个NCO基团的反应活性差异更大,PEG绝大部分与IPDI中的仲-NCO反应,与伯-NCO反应量较少。

在第二步封端反应中,在聚氨酯预聚体的体系中同时加入正丁醇和丙烯酸羟乙酯。正丁醇中-OH的反应活性要稍高于丙烯酸羟乙酯中-OH的反应活性,聚氨酯大分子单体的一端绝大部分将会是正丁醇封端。而聚氨酯大分子单体的另一端将由丙烯酸羟乙酯封端。为最大限度减少双键双封端的聚氨酯大分子单体的生成,避免在后续乳液聚合中产生结构凝胶,在加入共封端剂时,丙烯酸羟乙酯的量控制与聚氨酯预聚物等摩尔,而正丁醇的量稍高于丙烯酸羟乙酯的量,但是这势必又会得到少量双端都是正丁醇封端的聚氨酯。这种聚氨酯产物虽然没有双键可与后续的丙烯酸酯单体进行乳液接枝共聚,但是可以将其作为一种与丙烯酸酯共聚物乳液共混的聚氨酯,同样可以提高丙烯酸酯共聚物在皮革涂饰剂或织物整理剂的性能。

一定改善。TDI-PBS的增干湿强效果明显优于TDI。

参考文献

- [1] 王志杰,李佩葵.聚氨酯化对纸张性能的影响及其机理[J].纸和造纸,2006,25(1):48-52.
- [2] 顾瑞军,谢益明,伍红,等.TDI-PEG线性遥爪聚合物改善纸张物理性能的研究[J].造纸科学与技术,2001,20(1):31-33.
- [3] Yang Jing, Tian Weisheng, Li Qiaoba, *et al.* Novel biodegradable aliphatic poly(butylene succinate-co-cyclic carbonate)s bearing functionalizable carbonate building blocks[J]. Biomacromolecules, 2004, 5: 2258-2268.
- [4] Cao Amin, Okamura T, Ishiguro C, *et al.* Studies on syntheses and physical characterization of biodegradable aliphatic poly(butylenes succinate-co-caprolactone)s[J]. Polymer, 2002, 43: 671-679.
- [5] 张昌辉,张敏,赵霞.溶液熔融相结合法合成聚丁二酸丁二醇酯[J].现代化工,2008,28(10):54-56. ■