

高效稳定湿强剂 PAE 的制备及其关键影响因素的研究

熊联明¹, 郭亮¹, 陈小飞¹, 严慧², 胡臻恺²

(1. 南昌航空大学环境与化学工程学院, 江西 南昌 330063;

2. 南昌市龙然实业有限公司, 江西 南昌 330063)

摘要:以二乙烯三胺、己二酸和环氧氯丙烷为原料,通过缩聚和交联反应合成了具有水溶性的阳离子热固性树脂聚酰胺-环氧氯丙烷树脂(PAE)。在酸胺摩尔比 1.05:1、加热温度 170℃、催化剂用量 2.5%、保温时间 120 min 的条件下,得到出水率高、聚合度大、相对分子质量适宜的预聚体 PA;在环氧氯丙烷与预聚体 PA 中的二乙烯三胺单元摩尔比 1.5:1、前期水与 PA 质量比 2:1、保温温度 65℃的条件下,制得的 PAE 与市售 PAE 相比,稳定性增强,湿强效果明显提高。

关键词:聚酰胺-环氧氯丙烷树脂;黏度;支化;交联;稳定性;湿强度

中图分类号:O633.22

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)02-0040-04

Preparation of PAE, a highly efficient and stable wet-strength additive and key factors influencing it

XIONG Liang-ming¹, GUO Liang¹, CHEN Xiao-fei¹, YAN Hui², HU Zhen-kai²

(1. College of Environment and Chemical Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China;

2. Nanchang Longran Industry Co., Ltd., Nanchang 330063, China)

Abstract: By polycondensation and cross-linking with diethylenetriamine, adipic acid and epichlorohydrin as raw materials, a water-soluble, cationic and thermosetting resins PAE is prepared. ① Step 1: with $n(\text{AA}) : n(\text{DETA}) = 1.05 : 1$, heating temperature of 170℃, catalyst amount of 2.5%, the keeping time of 120 min, the prepared intermediate PA has a low impurity, high water rate and appropriate molecular weight. ② Step 2: under the conditions of $n(\text{ECH}) : n(\text{DETA}) = 1.5 : 1$, $m(\text{pre-water}) : m(\text{PA}) = 2 : 1$, and the holding temperature of 65℃, the prepared PAE not only has stronger stability, but also has better wet-strength than the other commercial products.

Key words: PAE; viscosity; branching; cross-linking; stability; wet-strength

聚酰胺-环氧氯丙烷树脂(PAE)是一种水溶性、阳离子、热固性树脂。它适合中碱性抄纸,具有湿强效果好、不含甲醛且成纸泛黄少、损纸回收容易,兼有助留、助滤作用,是应用最为广泛的湿强剂之一^[1-2]。但由于 PAE 有个后成熟过程,在贮存期间黏度有可能会继续上升形成凝聚胶体,加上现在制备工艺的限制,使得市售湿强剂 PAE 存在固含量低(12.5%)、稳定性差(保质期小于 2 个月)、湿强效果降低的缺点。笔者研究了影响 PAE 的合成因素,结合实际生产情况,找出了制备高效稳定性湿强剂 PAE 的最佳条件,制备出固含量为 20%、能有效存放 5 个月、并且湿强效果优良的湿强剂 PAE。

1 实验部分

1.1 主要原料及仪器

二乙烯三胺(DETA),纯度 99.8%,工业级;己二

酸(AA),纯度 99.7%,工业级;环氧氯丙烷(ECH),工业级。ZT-400 型打浆机;ZT-600 型纸样抄取器;TIM 电脑抗张实验机。

1.2 实验步骤

反应路线见文献[3]。在装有回流冷凝管、搅拌器的三口烧瓶中,加入一定比例的二乙烯三胺和己二酸以及少量的水,充分搅拌。加入质量分数 50% 的催化剂硫酸,改为蒸馏装置,继续升温至一定温度,保温若干时间至不再有水馏出。然后降温至 120℃,加入后期水,调制固含量为 50%,得到黄色透明液体,为预聚体 PA。

称取一定量的预聚体 PA 与前期水,置于装有温度计的三口烧瓶中,搅拌至均相,缓慢滴加环氧氯丙烷,然后缓慢升温,最后在 65℃ 下保温一定时间,至溶液达到一定黏度后停止加热,加入后期水调整固含量为 20%,加硫酸调节 pH 为 4.0。

收稿日期:2009-10-28

基金项目:江西省自然科学基金(2009GZH1592)资助

作者简介:熊联明(1961-),男,博士,教授,主要从事精细高分子化学品研究,zdlimxiong@163.com。

黏度 NDJ-7 型旋转黏度计在 25℃ 下测定;黏均分子质量由半经验的麦克(H. Mark)非线性方程求得($[\eta] = KM^a$);pH 由 pHs-3B 酸度计测定。

稳定性测试:在 50℃ 下保温 30 h,常温下静置 48 h,然后测试前后黏度与 pH 变化,变化越小产品越稳定;黏度变化较大或产生凝胶、pH 变化大,说明产品不稳定。

湿强度测试:在纸浆中,加入质量分数 1.5% 的湿强剂 PAE 和少量助剂,调节 pH = 7 进行抄纸。根据标准 GB/T465.2—2008 测定湿强度。

2 结果与讨论

2.1 PA 相对分子质量的测定

用黏度法^[5]测出聚酰胺-环氧氯丙烷树脂相对黏均分子质量的平均值。在稀释不同浓度下求得 PA 的特性黏度 $[\eta]$,由半经验的麦克(H. Mark)非线性方程 $[\eta] = KM^a$,得出相应的黏均相对分子质量 M ,结果如表 1。可以得出黏度与黏均相对分子质量的线性关系为 $y = A + Bx$, $A = 1962.4$, $B = 53.2$, $R = 0.99$ 。预聚体 PA 溶液(质量分数为 50%)的合适黏度为 250 ~ 350 mPa·s,相对分子质量为 1.5 万 ~ 2.0 万。

表 1 黏度与相对分子质量的关系

| 黏度/mPa·s | 55 | 100 | 200 | 240 | 280 |
|----------|-----|------|------|-------|-------|
| 相对分子质量 | 373 | 3692 | 9738 | 10443 | 12455 |

PAE 树脂含有胺基、环氧基和氮杂环丁烷型阳离子,可以与纤维表面发生交联反应提高纸张的韧性和强度^[6]。但过大的相对分子质量会导致黏度增加,使 PAE 稳定性下降。本文制备的预聚体 PA 相对分子质量为 1.5 万 ~ 2.0 万,可以提供足够的阳离子基团,而合成 PAE 树脂的相对分子质量在 10 万以内,不易凝胶,在具有良好的湿强效果的同时也保证了产品的稳定性。

2.2 预聚体 PA 合成工艺的优化

在 170℃、加热 120 min、催化剂用量 $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2\%$ 的条件下,改变酸胺摩尔比,考查 PA 黏度与出水率的变化,结果见图 1(a)。酸胺比对 PA 的影响显著,在 $n(\text{AA}):n(\text{DETA}) = 1.05:1$ 时黏度和出水率达到最高。在实际生产中,二乙烯三胺易挥发,刺激性大,要密闭搅拌至均匀再升温;而已二酸适当过量不仅可以促使反应进行完全,也可以有效防止胺的挥发损失。故酸胺最佳摩尔比可定为 1.05:1。

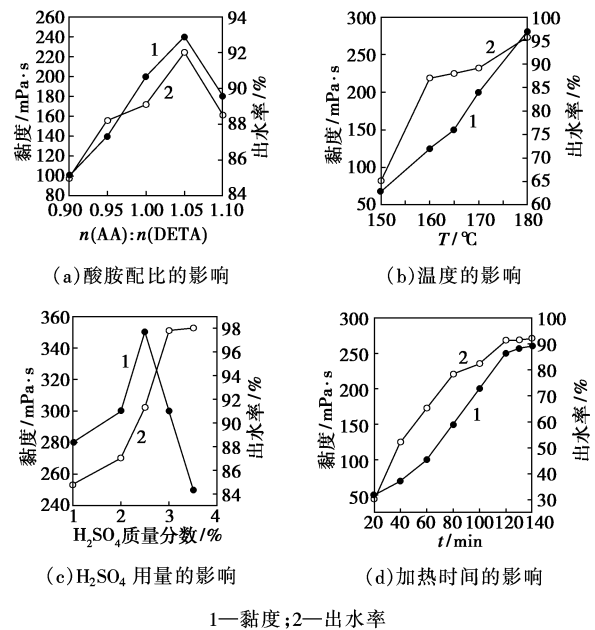


图 1 反应条件对 PA 黏度与出水率的影响

在酸胺配比 $n(\text{AA}):n(\text{DETA}) = 1.05:1$,其他条件同上的情况下,改变加热温度,考查 PA 黏度与出水率的变化,结果见图 1(b)。170℃时黏度达到 200 mPa·s,出水率为 89.1%。180℃时出现保温不稳定,温度波动大,且溶液呈深红色,可能是由于副反应造成的。实际上在 170℃时既能保持出水效率较高,又能缩短反应时间,节省能源的消耗,此温度比较适宜。

在其他条件同上的情况下改变催化剂用量,考查 PA 黏度与出水率的变化。从图 1(c)中可看出,在 $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2.5\%$ 时,PA 黏度达到最大,出水率也超过 90%。由于过量的酸会消耗 PA 的胺基团,影响其与己二酸的缩合,从而使黏度大为下降。因此 H_2SO_4 的最佳用量定为质量分数 2.5%。

在其他条件同上的情况下改变加热时间,考查 PA 黏度与出水率的变化,从图 1(d)可看出,在 120 min 之后出水率达到最大,而黏度变化几乎很小。合成 PA 的最佳时间可保持在 120 min。

2.3 PAE 合成工艺的优化

在第二步中环氧化反应主要存在 2 种反应途径:一种是支化反应,另一种是交联反应。影响 PAE 湿强性能的因素主要是 PAE 的阳离子度和交联度,要保证 PAE 的良好湿强效果,不仅要使 PAE 达到一定的黏度,更要使支化反应充分,保证足够高的阳离子度^[7]。实验考察了环氧用量 $n(\text{ECH}):n(\text{DETA})$ 、前期水用量 $m(\text{H}_2\text{O}):m(\text{PA})$ 和温度对 PAE 湿强性能与稳定性的影响。

2.3.1 环氧氯丙烷用量对 PAE 湿强度与稳定性的影响

用相同预聚体 PA 在相同条件下,合成一系列环氧氯丙烷(ECH)添加量不同的 PAE 产品(pH 为 4.0 左右,黏度为 20~30 mPa·s,固含量为 20%),并比较它们的湿强度与稳定性(在 50℃ 下的老化实验),结果如表 2。当 ECH 与 DETA 摩尔比在 1.3:1~1.6:1,可以形成较为稳定的 PAE 产品,其湿强度相差不大,在 1.5:1 时达到最大的 34.3%。在老化实验中摩尔比为 1.5:1 的 PAE,黏度与 pH 变化均较小,室温中存放时间最长是最稳定的一组。这是由于 ECH 用量较少时,反应以交联为主,用量较多时反应以支化为主^[8],在摩尔比为 1.5:1 时既有较多的支化反应,又有适当的交联反应发生,如果环氧用量继续增加,没反应的环氧氯丙烷可能会导致纸张变脆使湿强度下降。

表 2 不同 $n(\text{ECH}):n(\text{DETA})$ 对比对 PAE 稳定性与湿强度的影响

| $n(\text{ECH}):n(\text{DETA})$ | 湿强度/ % | 黏度变化/ mPa·s | pH 变化 | 保存时间/ d |
|--------------------------------|-----------|----------------|-----------|------------|
| 1:1 | 19.2 | 22~严重凝胶 | — | 10 |
| 1.2:1 | 22.5 | 20~微凝胶 | — | 40 |
| 1.3:1 | 28.7 | 27~65 | 3.65~3.92 | 50 |
| 1.4:1 | 30.1 | 18~30 | 4.17~4.68 | 100 |
| 1.5:1 | 32.3 | 20~28 | 3.98~4.20 | 150 |
| 1.6:1 | 25.4 | 23~50 | 4.00~4.50 | 180 |

注:PA 黏度 200 mPa·s,固含量为 50.1%, $m(\text{H}_2\text{O}):m(\text{PA})=2.0:1$, $T=65^\circ\text{C}$;老化实验在 50℃ 下保温 30 h,常温下放置 48 h。

2.3.2 前期水用量对 PAE 湿强度与稳定性的影响

目前工业上在合成 PAE 的第二步反应过程中,有 2 种方法:一种是在聚酰胺预聚体的熔融体中进行,一种是在水溶液中进行。熔融体系中反应剧烈,难以控制,而在水溶液中反应较温和。前期加水量对产品的黏度变化、反应时间和稳定性影响很大。添加前期水的多少主要在于控制环氧氯丙烷与 PA 的交联程度,加入的水越多,交联越缓慢,支化反应较多,所以时间越长。从表 3 看出,此质量比在 2.0:1 时稳定性最好,虽然反应时间为 6~8 h,但反应速度易于控制,同时也能充分保证环氧氯丙烷与 PA 的支化时间,增加 PAE 主链上活性阳离子基团数目,提高湿强度。

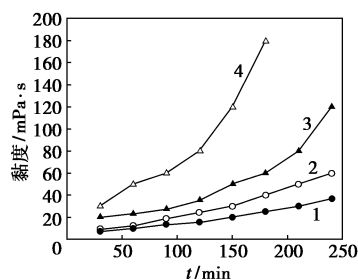
表 3 前期水与 PA 对比对 PAE 稳定性与湿性能的影响

| $m(\text{H}_2\text{O}):m(\text{PA})$ | 反应时间/ h | 湿强度/ % | 黏度变化/ mPa·s | 保存时间/ d |
|--------------------------------------|------------|-----------|----------------|------------|
| 1:1 | 2 | 36.2 | 17~凝胶 | 7 |
| 1.2:1 | 2.5 | 34.7 | 29~凝胶 | 18 |
| 1.4:1 | 3.75 | 32.1 | 31~凝胶 | 25 |
| 1.6:1 | 4.5 | 28.3 | 21~110 | 90 |
| 1.8:1 | 5 | 30.4 | 26~80 | 130 |
| 2.0:1 | 6~8 | 34.3 | 28.5~35 | 150 |

注:PA 黏度 250 mPa·s,固含量为 50%, $n(\text{ECH}):n(\text{DETA})=1.5:1$,65℃;老化实验在 50℃ 下保温 30 h,常温下放置 48 h。

2.3.3 反应温度对 PAE 稳定性与湿强度的影响

由于亲核取代的活化能比亲电取代的活化能高^[9],升温过快和温度过高时,以交联反应为主,表现为产品黏度很快达到所需值,但是湿强效果与储存稳定性很差;反之则产品黏度达不到要求,影响湿强效果^[10]。用黏度 250 mPa·s、固含量 50% 的 PA 在 $n(\text{ECH}):n(\text{DETA})=1.5:1$ 、 $m(\text{H}_2\text{O}):m(\text{PA})=2.0:1$ 的条件下合成 PAE,考察温度对 PAE 的黏度变化影响,如图 2。同时考察在不同的温度下制得 PAE 的湿强度与稳定性的情况,如表 4 所示。



温度/℃:1—55;2—60;3—65;4—70

图 2 不同温度下 PAE 的黏度变化曲线

表 4 反应温度对 PAE 稳定性与湿强度的影响

| 温度/ ℃ | 反应时间/ min | 湿强度/ % | 黏度变化(老化)/ mPa·s | 保存时间/ d |
|----------|--------------|-----------|--------------------|------------|
| 55 | 420 | 18.7 | 17~28 | 180 |
| 60 | 300 | 25.3 | 20~30 | 165 |
| 65 | 240 | 34.3 | 28.5~35 | 150 |
| 70 | 150 | 35.1 | 50~凝胶 | 7 |

可以看出,70℃ 下很容易发生凝胶;65℃ 下 PAE 黏度变化是个缓慢升高的过程,后期变化较大;55℃、60℃ 下 PAE 黏度上升很慢,反应时间太长。而在 55、60、65℃ 下,PAE 都能保持较好的稳定性,

65℃时湿强度最好,在70℃时却难以长期保存。在实际生产中应注意加热速度的控制,不可使温度上升过快,升到将近所要求的温度时即可马上关闭导热油,利用余热升到所需温度。另外,在最后阶段 PAE 黏度达到 50 mPa·s 时,上升趋势会变快,测量黏度频率应加快,为 10 min/次。达到所要求的黏度时,应立即加水、加酸终止反应。

2.4 PAE 产品性能比较

将本文制备的 PAE(PAE1、PAE2)与市售 PAE 在同一条件(固含量为 12.5%, pH = 4.0, 纸浆中 PAE 添加量为 1.2%)下进行湿强性能测试,结果如表 5,可看出本文中制备的 PAE 湿强度与市售 PAE 相比明显高出许多。

表 5 不同 PAE 产品的湿强效果比较

| | 黏度/mPa·s | 固含量/% | pH | 湿强度/% |
|----------|----------|-------|-----|-------|
| PAE-1 | 35 | 12.5 | 3.9 | 28.0 |
| PAE-2 | 25 | 12.5 | 4.1 | 22.7 |
| 市售 PAE-1 | 33 | 12.8 | 4.0 | 18.0 |
| 市售 PAE-2 | 23 | 12.3 | 4.3 | 13.5 |

3 结语

对 PA 的合成工艺进行优化,得出在 $n(\text{DETA}) : n(\text{AA}) = 1 : 1.05$ 、加热温度 170℃、硫酸(50%)添加量为 2.5%的情况下,可制得具有聚合度大、出水率高、相对分子质量适宜的预聚体 PA。接着,在

$n(\text{ECH}) : n(\text{DETA}) = 1.5 : 1$ 、 $m(\text{H}_2\text{O}) : m(\text{PA}) = 2.0 : 1$ 、保温温度 65℃的条件下,制备的 PAE 稳定性好、可稳定储存 5 个月,湿强度提高至 30% 以上。与市售 PAE 产品相比,所制备的湿强剂 PAE 稳定性大为增强,湿强度明显提高。

参考文献

- [1] 王晟. 环境友好型聚酰胺环氧氯丙烷湿强剂的性能研究[J]. 当代化工, 2007, 36(4): 476.
- [2] 张国运, 程芳玲, 彭莉, 等. 改性 PAE 湿强剂的制备及应用[J]. 造纸化学品, 2007, 26(3): 42.
- [3] 唐灵, 赵敏, 李志祥, 等. 纸张湿强剂研究进展[J]. 热固性树脂, 2007, 22(5): 53.
- [4] A. E. 涅斯捷罗夫. 聚合物物理化学手册[M]. 闫家宾, 张玉昆, 译. 北京: 中国石化出版社, 1995.
- [5] 复旦大学. 物理化学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993: 177 - 182.
- [6] 石岩, 谢来芬. 聚酰胺-环氧氯丙烷(PAE)湿强剂在造纸中的应用[J]. 黑龙江造纸, 2001(1): 18 - 20.
- [7] Obokata T, Isogai A. The mechanism of wet-strength development of cellulose sheets prepared with polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) resin[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering: Aspects, 2007, 302(1): 525 - 531.
- [8] 费贵强, 沈一丁, 李刚辉. 热交联反应性湿强剂 EA/WEP/PAE 的制备及增强性能研究[J]. 中国造纸学报, 2006, 21(2): 39 - 41.
- [9] 叶庆国, 王晟. 环境友好型高固含量聚酰胺环氧氯丙烷湿强剂的研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2006, 22(4): 368 - 371.
- [10] 许洪正, 赵传山, 秦培云. 探讨湿强剂 PAE 的合成与应用效果的影响因素[J]. 湖南造纸, 2006(1): 16 - 18. ■

霍尼韦尔为制造商量身定制遵从最新温室气体排放标准的解决方案

日前霍尼韦尔为制造商推出一系列量身定制的解决方案帮助他们遵从最新关于要求工厂跟踪并报告温室气体排放的联邦法规。美国环保局(EPA)法规将针对每年排放超过 25 000 t 二氧化碳的生产企业,并于 2010 年 1 月 1 日生效。这将是美国环保局首次向大量排放温室气体的企业开始收集二氧化碳数据。

霍尼韦尔全厂范围温室气体排放报告组件能够帮助公司以简易、低成本且无风险的方式满足这一要求,并在环境、法规以及运营条件发生变化时进行更改。温室气体排放报告组件与 Cirrus EIS™ 环境信息系统联合,针对多排放源进行测量、收集、计算、记录,进而分析排放数据并准确标注进行报告。

霍尼韦尔过程控制部节能与绿色项目总监克里斯·琼斯(Chris Jones)指出:“二氧化碳报告并不是一个一刀切的做法,因为工厂为了遵从新的法规将会有特殊要求。有些工厂会需要拓展排放监测,增加二氧化碳监测能力,有些需要计算功能来确定排放,而有些则需要更加复杂的计算。

霍尼韦尔会同这些公司合作确定他们特定的法规遵从需求并提供最合适解决方案来满足这些需求”。

除了温室气体排放报告组件,霍尼韦尔还提供咨询支持服务帮助公司设计最佳数据采集战略。这些解决方案能够单独运行或集成在霍尼韦尔控制系统、Cirrus EIS 或其他第三方控制系统中。

霍尼韦尔能源监控组件包含温室气体排放监视组件,是霍尼韦尔能源管理解决方案组合的一部分。该能源管理解决方案组合从不同仪表和系统中收集信息并根据动态能源目标跟踪他们的能源消耗。能源监控组件使用户能够为减少能源消耗、降低成本以及相关温室气体排放设立特定目标,并能够根据这些目标测量实际表现。

琼斯指出:“报告温室气体排放量或许并不是流程企业的最终需求,但是能够预计在未来将会有法规要求根据目标降低排放。霍尼韦尔拥有强大的实力帮助制造商不仅应对当前新规章的挑战,更能够为未来需求做好准备”。(王)