

水性环氧树脂改性聚乙烯亚胺的制备及其对纸张的增强作用

李小瑞, 魏军凤, 李刚辉

(陕西科技大学化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘要:分别利用水乳性双酚 A 型环氧树脂(BAE)和水溶性甘油环氧树脂(GE)对聚乙烯亚胺(PEI)进行改性,制备出了具有强阳离子性的改性聚乙烯亚胺纸张增强剂。讨论了增强剂组成、添加量、助留剂等因素对纸张强度的影响,并用 SEM 对其纸样微观结构进行了表征。结果表明这两种环氧树脂的引入均可增加聚乙烯亚胺分子与纸纤维的结合强度,纸张湿强度从 14.46% 分别提高到了 21.65% 和 22.84%。同时 BAE 改性 PEI 可使环压指数提高 42%,GE 改性 PEI 则能使耐折度提高 10% 以上。

关键词:聚乙烯亚胺;水性环氧树脂;纸张增强剂;纸张强度

中图分类号:TS7

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)08-0042-04

Preparation of modified polyethylenimine with waterborne epoxy resin and its effects on paper strength

LI Xiao-ru, WEI Jun-feng, LI Gang-hui

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

Abstract: The cationic strength agents for paper-making are prepared through modification of polyethylene mine (PEI) with bisphenol A epoxy resin (BAE) emulsion and water-soluble glycerine epoxy resin (GE) respectively. The influence of composition, additive amount and retention aid of cationic polyamide on paper strength is studied. The microstructure of paper sheet is characterized by SEM. The results show that both waterborne epoxy resins can increase the bonding strength between PEI and paper fibers, and enhance the wet strength from 14.46% to 21.65% and 22.84%, respectively. At the same time, the modified PEI with BAE emulsion can improve the ring crush index to 40.54%, and the modified PEI with GE can make folding endurance increased by over 10%.

Key words: polyethylenimine; waterborne epoxy resin; paper strength agent; paper strength

聚乙烯亚胺(PEI)是一种多支链聚合物,是由乙烯亚胺单体在酸催化下聚合而成的^[1],其分子中存在伯、仲、叔 3 种胺基基团,能与纤维素的羟基产生静电吸引形成次价力交联网络,可作为纸张湿强剂和助留剂^[2]。在造纸领域中使用的多为未改性的 PEI^[3],PEI 的阳离子化度受 pH 的影响很大,在酸性溶液中其氮原子 70% 是质子化的;在中性溶液中,质子化度约为 60%;而在 pH = 10.5 时质子化度为零^[4]。PEI 分子中没有形成共价交联的基团,致使其湿强作用差于热固性树脂。目前对于国内外 PEI 改性环氧体系的研究主要集中在复合材料领域^[5-7],在造纸中的应用研究尚未见报道。笔者通过水乳性双酚 A 型环氧树脂(BAE)和水溶性甘油环氧树脂(GE)分别对 PEI 进行了改性,使 PEI 分子中的胺基阳离子化、引入强交联活性基团,研究了不同

类型环氧树脂改性 PEI 对纸张的增强作用。

1 实验部分

1.1 主要原料

PEI(40%水溶液),相对分子质量 20 k,化学纯,武汉强龙化学工业有限公司;BAE,非离子型,浙江安邦新材料发展有限公司;GE,蓝星化工新材料股份有限公司无锡树脂厂;盐酸,分析纯;阳离子聚丙烯酰胺(CPAM),工业级,陕西邦希化工有限公司。

1.2 改性 PEI 的合成

1.2.1 水乳性 BAE 对 PEI 的改性

在三口烧瓶中加入适量水和 PEI 搅拌均匀,调 pH = 8,同时升温。在一定温度下滴加 BAE,并继续反应。当黏度达到要求时停止加热,冷却至室温即可得到 pH 为中碱性的白色乳液。产品中 PEI 和

BAE的质量比分别为5:0、5:0.5、5:1、5:1.5、5:3,分别编号为A1[#]、A2[#]、A3[#]、A4[#]、A5[#]。

1.2.2 水溶性 GE 对 PEI 的改性

在三口烧瓶中加入适量水和 PEI,搅拌下滴加 GE,使其反应。当黏度达到要求时加入适量盐酸和蒸馏水,即可得到 pH 为中性的淡黄色透明液体。产品中 PEI 和 GE 的质量比分别为 5:0、5:1、4:1、3:1、1:1,分别编号为 B1[#]、B2[#]、B3[#]、B4[#]、B5[#]。

1.3 改性 PEI 的应用

按照理论定量为 80 g/m² 称取一定量的全漂白硫酸盐桉木浆,加水浸泡数小时后用 JJ-2 型捣碎匀浆机打浆,时间 5~10 min,加入湿强剂、助留剂,在 ZQJ-B 型 Φ 200 mm 标准纸页成形系统上进行抄片。将手抄片放置于 120℃ 的烘箱内热处理 5 min,经 24 h 恒温、恒湿处理后备用。

纸张抗张强度在 TS20002S 型多功能材料试验机(台湾高铁科技股份有限公司)上测量;纸张耐折度在 DCP-MIT135A 型电脑测控耐折度仪(四川长江造纸仪器有限责任公司)上测量;纸张环压强度在 DCP-KY3000 型电脑测控压缩实验仪(四川长江造纸仪器有限责任公司)上测量。

纸样微观形貌的观测使用 KYKY-1000B 型扫描电子显微镜(中科院仪器厂),工作电压 30 kV。

2 结果与讨论

2.1 水乳性 BAE 改性 PEI 对纸张强度的影响

2.1.1 PEI 与 BAE 不同质量比对纸张强度的影响

在 PEI 与 BAE 反应体系中,当改性 PEI 的添加量(质量分数,下同)为 1.0%、助留剂 CPAM 添加量为 0.2‰ 时,BAE 含量对纸张强度的影响如表 1 所示。可知改性物中 BAE 用量不断增加时,干抗张指数、湿抗张指数、湿强度及环压指数均有不同程度的提高,当进一步增加 BAE 的用量,纸张的抗张指数和湿强度开始降低,耐折度呈下降的趋势。这是由于:①增加 BAE 含量,可以使 PEI 分子中具有更强的阳离子性和反应活性,增加了与纸纤维的反应活

性点,进而提高纸张的干湿抗张指数和湿强度;②BAE 的增加有助于纸张刚性的增强而降低了纸张的柔韧性;③BAE 用量增加过多,使得部分 BAE 无法留着,进而影响纸张强度。当 $m(\text{PEI}):m(\text{BAE})=5:1.5$ 时,产品性能达到最佳。

表 1 PEI 与 BAE 不同质量比对纸张强度的影响

$m(\text{PEI}):m(\text{BAE})$	5:0	5:0.5	5:1	5:1.5	5:3
干抗张指数/ $\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{g}^{-1}$	22.20	22.83	23.55	24.76	24.73
湿抗张指数/ $\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{g}^{-1}$	3.21	4.19	4.82	5.36	5.23
湿强度/%	14.46	18.35	20.47	21.65	21.15
环压指数/ $\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{g}^{-1}$	8.36	9.82	10.68	11.89	11.98
耐折度/双次	109	106	101	100	98

2.1.2 BAE 改性 PEI 不同添加量对纸张强度的影响

对于改性 PEI 而言,较佳的添加量既能避免产生树脂障碍又能获得理想的性价比。以 A4[#] 产品为研究对象,不同添加量时纸张强度的变化如表 2 所示,其中助留剂 CPAM 的添加量为 0.2‰。随着改性物添加量的增加,纸张干抗张指数、湿抗张指数、湿强度也呈现出先增加后降低的趋势,但耐折度却随着添加量的增加而减小,这与 BAE 分子结构中的刚性基团有直接关系。综合考虑各项强度指标,选择改性 PEI 添加量为 1.0% 较适宜。

表 2 BAE 改性 PEI 不同添加量对纸张强度的影响

添加量/%	0.2	0.5	0.8	1.0	1.2
干抗张指数/ $\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{g}^{-1}$	17.89	21.00	22.61	24.76	25.30
湿抗张指数/ $\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{g}^{-1}$	2.63	3.23	4.12	5.36	5.43
湿强度/%	14.70	15.38	18.22	21.65	21.46
环压指数/ $\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{g}^{-1}$	8.46	9.02	10.56	11.89	11.88
耐折度/双次	111	108	105	100	93

2.1.3 CPAM 对纸张湿强度的影响

当增强剂(A4[#])添加量为 1.0% 时,助留剂 CPAM 的添加方式及添加量对纸张性能的影响如

(上接第 41 页)

- [8] Etschmann M M W, Sell D, Schrader J. Medium optimization for the production of the aroma compound 2-phenylethanol using a genetic algorithm[J]. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2004, 29(1): 187-193.
- [9] Etschmann M M W, Schrader J. An aqueous-organic two-phase bioprocess for efficient production of the natural aroma chemicals 2-

phenylethanol and 2-phenylethylacetate with yeast[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2006, 71: 440-443.

- [10] Banthorpe D V, Branch S A, Poots I, et al. Accumulation of 2-phenylethanol by callus derived from leaf-bud of *Rosa damascene*[J]. Phytochemistry, 1988, 27(3): 795-801.
- [11] Stark D, Zala D, Münch T, et al. Inhibition aspects of the bioconversion of *L*-phenylalanine to 2-phenylethanol by *Saccharomyces cerevisiae*[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2003, 32: 212-223. ■

表 3 所示。CPAM 的添加顺序对应用效果有较大影响,先添加 CPAM 时,在抄纸时出现了严重的树脂障碍^[5],导致纸张多个指标严重下降。CPAM 添加量对纸张干抗张指数有明显增强作用,湿抗张指数从 4.15 Nm/g 增加到 5.28 Nm/g。主要原因是高分子量的 CPAM 通过电中和、架桥、吸附作用提高了纸张中细小纤维和填料的留着率,从而能够提高纸张的抗张指数和环压强度。

表 3 CPAM 添加量对纸张强度的影响

添加量/%	0	0.1	0.2	0.3	0.2
实际定量/ $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$	77.6	78.8	78.5	78.3	70.8
干抗张指数/ $\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{g}^{-1}$	20.25	21.37	24.76	24.82	24.34
湿抗张指数/ $\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{g}^{-1}$	4.15	4.59	5.36	5.28	4.19
湿强度/%	20.49	21.47	21.65	21.27	17.21
环压指数/ $\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{g}^{-1}$	8.46	10.32	11.89	11.93	10.28
耐折度/双次	96	96	100	99	88

注:添加量 0.2% 的实验是先添加 CPAM,后加增强剂。

2.2 GE 改性 PEI 对纸张强度的影响

2.2.1 PEI 与 GE 不同质量比对纸张强度的影响

在 PEI 与 GE 反应体系中,反应比较剧烈,控制两者的反应比例更为重要。当改性 PEI 的添加量为 1.0%、助留剂 CPAM 添加量为 0.2% 时,GE 含量对纸张强度的影响如表 4 所示。

表 4 PEI 与 GE 不同质量比对纸张强度的影响

$m(\text{PEI}):m(\text{GE})$	5:0	5:1	4:1	3:1	1:1
干抗张指数/ $\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{g}^{-1}$	22.20	28.55	27.86	26.93	23.68
湿抗张指数/ $\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{g}^{-1}$	3.21	6.52	6.26	5.83	4.23
湿强度/%	14.46	22.84	22.47	21.65	17.86
环压指数/ $\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{g}^{-1}$	8.36	11.68	10.81	10.56	8.73
耐折度/双次	109	112	116	119	120

未经 GE 改性的 PEI,用量为 1% 时,湿强度仅为 14.46%,但经 GE 改性后,湿强度可达 22.84%,且随着 GE 用量的增加逐渐增大,但当 $m(\text{PEI}):m(\text{GE})$ 小于 5 时,湿强度就会有所下降。经 GE 改性的 PEI 具有更高的反应活性,适当添加 GE 能够明显提高纸张的强度指标;但如交联剂 GE 用量过多,聚合物相对分子质量过大,将会阻碍其与纤维的交联,并导致纸张匀度下降。相反,如果交联剂用量不足就使得 PEI 达不到一定的阳离子度,从而降低了 PEI 与纸纤维间的吸附能力。另外随着 GE 增加,环压指数减小耐折度增加,这是由于丙三醇环氧树脂在提

高 PEI 质子化度和反应活性点的同时也提高了改性物的柔韧性和延展性,从而使得成纸的韧性增强刚性降低。本实验中 $m(\text{PEI}):m(\text{GE})$ 的最佳比例为 5:1。

2.2.2 GE 改性 PEI 不同添加量对纸张强度的影响

B2# 产品在不同添加量时,纸张强度的变化如表 5 所示,其中助留剂 CPAM 添加量为 0.2%。随着改性物添加量的增加,抗张指数、湿强度及耐折度都随之增加,环压指数呈现出降低的趋势。当改性物添加量超过 1% 时,各指标的变化趋势不明显。体系中加入丙三醇环氧树脂(GE),使得改性物质子化度和交联作用都增强,提高了成纸的韧性强度,降低了刚性强度指标。因此环压指数降低、耐折度增加。

表 5 GE 改性 PEI 不同添加量对纸张强度的影响

添加量(质量分数)/%	0.2	0.5	0.8	1.0	1.2
干抗张指数/ $\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{g}^{-1}$	16.99	21.21	22.81	25.06	25.12
湿抗张指数/ $\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{g}^{-1}$	1.55	3.43	4.32	5.73	5.70
湿强度/%	9.10	16.18	18.92	22.84	22.69
环压指数/ $\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{g}^{-1}$	13.76	12.02	11.76	11.68	11.24
耐折度/双次	89	93	97	112	110

2.2.3 CPAM 对纸张强度的影响

以 B2# 产品为增强剂,改变助留剂 CPAM 的添加方式及添加量考察其对纸张强度的影响规律,结果如表 6 所示。其中增强剂添加量为 1.0%。随着 CPAM 用量的增加,纸张的干湿抗张指数和湿强度均不断上升并趋于平缓。当 CPAM 用量达到 0.2% 时,纸张湿强度达到最大值 22.84%。从分子结构看 CPAM 中既有酰胺基又有阳离子基,与纸纤维有较强的静电结合力,能够提高纸张的干抗张指数^[8];同时 CPAM 的添加,大幅度增加改性 PEI 的留着,成纸湿抗张指数、湿强度均有不同程度的增加^[2];但助留剂 CPAM 用量超过 0.2% 时,其助增强效果趋于平缓。综上,CPAM 最佳添加量为 0.2%。

表 6 CPAM 添加量对纸张强度的影响

添加量(质量分数)/%	0	0.1	0.2	0.3
干抗张指数/ $\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{g}^{-1}$	20.25	21.37	25.06	24.97
湿抗张指数/ $\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{g}^{-1}$	4.19	4.51	5.73	5.68
湿强度/%	20.67	21.12	22.84	22.75
环压指数/ $\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{g}^{-1}$	8.76	11.92	11.8	11.53
耐折度/双次	106	110	112	118

2.3 改性物与空白纸样微观结构检测

纸纤维断裂或纸纤维被抽出均能导致纸张断裂,不同的断裂方式反映了纤维之间的结合强度:当纤维之间结合强度大于纤维自身强度时,纸样断裂以纤维断裂为主;当纤维之间结合强度小于纤维自身强度时,纸样断裂以纤维被抽出为主。利用 SEM 技术,对空白纸样、PEI 增强纸样和改性 PEI 增强纸样的断口进行观测,结果如图 1 所示。空白纸样中被抽出的纤维较多,而 PEI 及改性 PEI 增强的纸样均是以纸纤维断裂为主,被抽出的纤维很少,尤其是改性 PEI 增强的纸样更是如此。这说明未改性的 PEI 就能增加纤维间的结合强度,自身就具有很好的增强效果,而 PEI 改性后,由于其能够在纤维间形

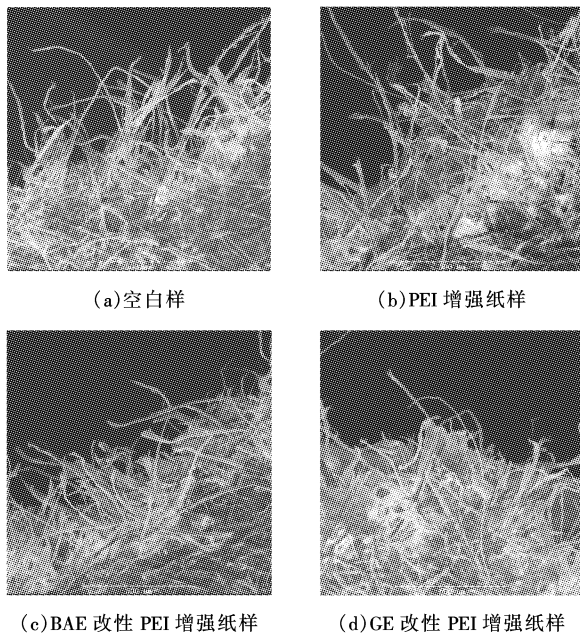


图 1 纸样断口处的纤维状态比较

成牢固的共价键,使纤维间的结合强度明显提高,进而提高纸张抗张强度。

3 结语

利用水乳性双酚 A 型环氧树脂和水溶性甘油环氧树脂对聚乙烯亚胺进行了改性,成功制备出对纸张具有明显增强作用的水性环氧改性 PEI。2 种环氧树脂的引入均可增加 PEI 分子与纸纤维的结合强度。SEM 研究表明改性 PEI 纸张断裂是由纤维断裂引起。

参考文献

- [1] Sarkanen K V. Wet strength in paper and paperboard[J]. Tappi Monograph Series, 1965, 29(4): 38 - 49.
- [2] 沈一丁. 造纸化学品的制备和作用机理[M]. 北京: 中国轻工出版社, 1999.
- [3] 张昕, 高保娇, 王蕊欣, 等. 季铵化聚乙烯亚胺的制备[J]. 合成化学, 2007, 15(3): 275 - 279.
- [4] 杨开吉, 苏文强, 沈静. 造纸湿强剂的作用机理及进展[J]. 造纸科学与技术, 2006, 25(2): 58 - 62.
- [5] Jung-Man Park, Dae-Sik Kim, Jin-Woo Kong, et al. Interfacial evaluation and self-sensing on residual stress and microfailure of toughened carbon fiber/epoxy-amine terminated(AT)-polyetherimide(PEI) composites [J]. Composites Part B: Engineering, 2007, 38(7/8): 833 - 846.
- [6] Bonnaud L, Pascault J P, Sautereau H, et al. Use of reactive polyetherimide to modify epoxy thermosets: I. Synthesis of an amino-grafted polyetherimide[J]. European Polymer Journal, 2004, 40(11): 2637 - 2643.
- [7] Bucknall C B, Gilbert A H. Toughening tetrafunctional epoxy resins using polyetherimide[J]. Polymer, 1989, 30(2): 213 - 217.
- [8] 费贵强, 沈一丁, 李刚辉. 热交联反应性湿增强剂 EA/WEP/PAE 的制备及增强性能研究[J]. 中国造纸学报, 2006, 21(2): 39 - 42.

艾默生收购 TopWorx 公司

艾默生日前宣布已正式收购 TopWorx 公司 (www.topworx.com), 具体收购条款尚未批露。TopWorx 将成为艾默生过程管理的一部分, 扩充艾默生现有的阀门产品线, 同时将艾默生 PlantWeb 数字工厂结构的范围延伸到开关阀及其他仪表。

TopWorx 公司总部设在美国肯塔基州的圣路易斯维尔, 主要生产用于监测和控制自动化阀门及其他现场设备的工业传感器和控制器。TopWorx 的 Valvetop[®] 离散阀门控制器将开关阀与各种现场总线网络以及 GO[®] Switch 限位开关相连接, 以在严酷工况及苛刻应用中提供可靠的定位传

感。该公司在英国、新加坡和南非等地均有分支机构。

艾默生过程管理总裁 John Berra 说: “TopWorx 是一家客户赞誉度很高且业务能力很强的公司。此次收购为我们进入离散仪表业务市场提供了一个快速且重要的入口。TopWorx 将会扩展我们 PlantWeb[®] 数字工厂结构的功能, 方便我们提供一套完整的阀门仪表方案, 不论是有线的还是无线的。”

TopWorx 公司总裁 Charlie Marcum 说: “很高兴能加入我认为行业中最优秀最前沿的公司, 艾默过程管理公司的全球业务及领先技术将加速我们的成长并拓宽我们的产品范围, 使我们能够为客户提供比以前更好的服务。” (马)