



阳离子水性聚氨酯表面施胶剂的制备及其应用

徐建峰, 胡惠仁

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 以甲苯二异氰酸酯(TDI)、聚酯二元醇、1,4-丁二醇和亲水扩链剂为原料,采用“内乳化法”制备阳离子水性聚氨酯乳液,讨论亲水扩链剂的种类和用量、中和方式、扩链温度等对聚氨酯乳液及其涂膜性能的影响,并将制得的聚氨酯乳液用于瓦楞原纸、涂布原纸的表面施胶。结果表明:其施胶效果良好,对纸页的相关性能具有明显的改善作用。

关键词: 阳离子水性聚氨酯; 内乳化法; 表面施胶

中图分类号: TS727⁺.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2009)05-0036-04

Preparation and Application of Cationic Aqueous Polyurethane Surface Sizing Agent

XU Jian-feng, HU Hui-ren

(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Material Science and Chemical Engineering,
Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: A series of cationic aqueous polyurethane dispersions were synthesized using toluene diisocyanate, polyester glycol, 1,4-butanediol and hydrophilic-chain extender as raw materials and by internal emulsification method. The effects of some factors such as the type of hydrophilic-chain extender and its dosage, method of neutralization and the temperature of chain extension on polyurethane emulsion and on the performance of film coating were discussed. The application experimental results showed that good sizing effects of the corrugating medium and the coating base paper were achieved after polyurethane surface sizing, and the properties of paper were improved significantly.

Keywords: cationic aqueous polyurethane; internal emulsification method; surface sizing

随着造纸、印刷及相关研究领域的不断发展,表面施胶的作用及优势显得尤为突出,对表面施胶剂的要求也越来越高。水性聚氨酯以水为介质,具有不易燃烧、无毒、不污染环境、节省能源、操作加工方便等优点,且与其他表面施胶剂比较,其成膜性更好,因此在表面施胶剂中占有重要地位^[1-2]。

水性聚氨酯的水性化主要可以通过强制乳化和自乳化两种方法实现。自乳化法是在聚氨酯预聚体分子中引入亲水基团,使其能在水中乳化。阳离子型聚氨酯采用两种方法引入亲水基团,即采用与卤素化合物和叔胺化合物反应引入季胺盐^[3]。樊小景等^[4]以单硬脂酸甘油酯、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为原料合成了自乳化阳离子聚氨酯乳液,用于浆内施胶,

Blum 等^[5]研究了自交联聚氨酯在施胶中的应用。目前对阳离子水性聚氨酯季胺盐化的研究报道较少,对聚氨酯在表面施胶中的应用的报道更少,本研究采用“内乳化法”制备了聚氨酯乳液,并将其用于纸张的表面施胶。该工艺操作简单、节能环保、具有良好的发展前景,将乳液用于瓦楞原纸、涂布原纸的表面施胶,取得了良好的施胶效果。

1 实验

1.1 原料

甲苯二异氰酸酯(TDI),工业品;聚酯二元醇CMA-1024, $M_r=1\ 600$,工业品;1,4-丁二醇、*N*-甲基

二乙醇胺(MDEA)、三乙醇胺、二甲基乙醇胺,均为化学纯;冰乙酸、丙酮,均为分析纯。聚酯二元醇使用前在 90~95℃,真空度 ≥ 0.09 MPa 的条件下干燥 3 h。丙酮采用 4 A 分子筛脱水处理,其他试剂不经纯化直接使用。

阳离子木薯淀粉;淀粉酶,诺维信(中国)生物技术有限公司;瓦楞原纸,定量 120 g/m²;涂布原纸,定量 155 g/m²。

1.2 阳离子水性聚氨酯的合成

在高纯氮气保护下,将 CMA-1024、1,4-丁二醇和 TDI 按比例加入四口瓶中,在 70℃反应 3 h,检测体系的一NCO 含量,当一NCO 含量达到理论值时,降温至 60℃,滴加亲水扩链剂,1 h 内加完,保温反应至一NCO 含量达到理论值,降至室温,加入冰醋酸中和,并加丙酮稀释,黏度符合要求后加水,高速搅拌乳化,将乳化后的液体用旋转蒸发仪脱除丙酮,即得到阳离子聚氨酯乳液。

1.3 阳离子水性聚氨酯的表面施胶

取一定量木薯淀粉进行糊化,糊化前加入稀释好的淀粉酶。升温至 45℃左右,反应 10 min,继续升温至 95℃,保温 10 min 后取出,加水配到所需浓度。糊化好的酶化淀粉与自制的阳离子水性聚氨酯按所需比例进行复配,采用刮刀施涂施胶剂。将表面施胶过的纸页干燥、压光。

1.4 分析与测试

—NCO 含量按 GB 6743—1986《色漆和清漆用漆基酸值的测定法》测定;产品结构用傅里叶变换红外光谱仪分析;乳液粒径用 90plus 型粒度分析仪测量;聚氨酯涂膜耐水性参考文献[6]测定;贮存稳定性按 GB 6753.3—1986《涂料贮存稳定性试验方法》进行检测。

2 结果与讨论

2.1 亲水扩链剂的选择

选用不同种类的亲水扩链剂,以乙酸为中和剂,在相同亲水基用量下所制得的乳液,其性能列于表 1。表 1 表明,在相同的亲水基用量时,不同的扩链剂合成的聚氨酯树脂的乳化效果和乳液涂膜性能不同。其中三乙醇胺分子含有三个羟基,参与反应生成支化结构的聚合物,不能乳化;二甲基乙醇胺中含有一个羟基,合成的聚氨酯预聚物相对分子质量小,易乳化,但乳液成膜后发黏,硬度低。*N*-甲基二乙醇胺含有两个羟基,参与扩链反应,生成相对分子质量适

中的预聚物,易乳化,乳液涂膜硬度高,因此本研究选用 *N*-甲基二乙醇胺作为亲水扩链剂。

表 1 使用不同扩链剂所得乳液的性能

Tab.1 Performance of the emulsion synthesized by different hydrophilic-chain extenders

亲水扩链剂	乳液外观	乳液稳定性	乳液成膜性
MDEA	透明、泛蓝光	30 d 无沉淀	成膜性好,不发黏
三乙醇胺	不能乳化	—	—
二甲基乙醇胺	乳白色	30 d 无沉淀	涂膜软,发黏

2.2 MDEA 质量分数对水性聚氨酯性能的影响

MDEA 是反应体系中提供亲水基团的物质,在实验过程中可以观察到,随着 MDEA 质量分数的减少,乳液的外观由透明逐渐变成不透明白色乳液。MDEA 质量分数对水性聚氨酯性能的影响如图 1 所示。随着 MDEA 质量分数的增加,乳液的平均乳液粒径明显减小。这是因为 MDEA 用量的增加,为系统提供了更多的亲水基团,使分子链的亲水性增大,因此聚氨酯就更容易在水中分散,导致乳液的乳液粒径减小。

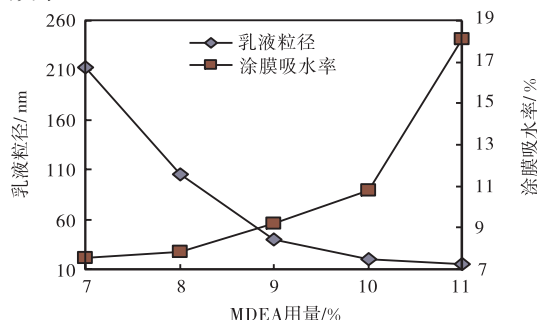


图 1 MDEA 质量分数对水性聚氨酯性能的影响

Fig.1 Effect of the dosage of MDEA on the performance of the aqueous polyurethane

随着 MDEA 质量分数的增大,水性聚氨酯胶膜的吸水率显著增加。因为随着 MDEA 用量的增加,水性聚氨酯分子链上的亲水性基团增多,极性基团含量增大,中和后生成水性聚氨酯的亲水性增大,从而导致聚氨酯胶膜的吸水率增大,耐水性降低。

2.3 中和方式对水性聚氨酯性能的影响

中和成盐是生成亲水基团的过程,该过程对最后的乳化具有关键作用。中和方式对水性聚氨酯性能的影响见表 2。由表 2 可知,采用方式 I (先进行中和反应,后乳化)得到的水性聚氨酯乳液,其外观更好、乳液粒径更小,吸水率更低即耐水性更好。这是由于中和方式 I 是先将乙酸加入到聚氨酯预聚体中进行中和反应,在乳化阶段乙酸已经与主链上的亲水基团(季胺基)充分接触反应,使之阳离子化,形成均相体系。而中和方式 II 采用中和和乳化同时进行,由于乙

酸未能与亲水基团及时充分接触反应,较难使亲水基团离子化,故聚氨酯预聚体不能较好地分散到水中。

因此,中和方式 I 得到的乳液粒径较小,外观较好,吸水率较低。

表 2 中和方式对水性聚氨酯性能的影响

Tab.2 Effect of neutralization method on the performance of the aqueous polyurethane

中和方式	乳液粒径/nm	吸水率/%	外观	室温稳定性
方式 I	41	10.12	透明、泛蓝光	大于 3 个月
方式 II	90	胶膜破坏	不透明、白色乳液	大于 3 个月

注:中和方式 I 是指先将乙酸加入到聚氨酯预聚体中进行中和反应,经过一段时间后再进行乳化;中和方式 II 是指将乙酸和水同时加入到聚氨酯预聚体中,同时进行中和和乳化。

2.4 扩链温度对水性聚氨酯性能的影响

扩链温度是合成水性聚氨酯乳液时需要控制的重要工艺参数,直接影响合成产物的相对分子质量的大小,对产物性能有较大影响。扩链温度对水性聚氨酯性能的影响如图 2 所示。

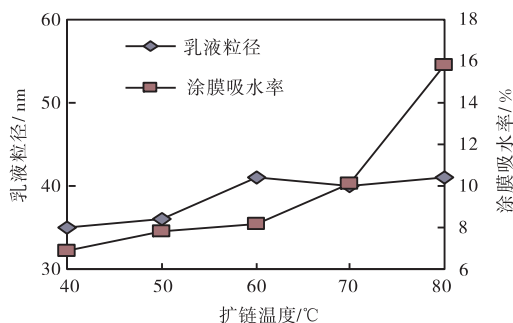


图 2 扩链温度对水性聚氨酯性能的影响

Fig.2 Effect of the temperature of chain-extending reaction on the performance of the aqueous polyurethane

从图 2 可知,扩链温度对乳液粒径无显著影响,乳液粒径变化不大。这可能是因为当每条分子链上的亲水基团含量相当时,乳液粒子的大小与分子链的长度关系不大,无论相对分子质量大小,高分子链均能分散,故使体系乳液粒径随扩链温度的升高没有发生明显变化。

随着扩链温度的升高,水性聚氨酯涂膜的吸水率逐渐增大,耐水性降低。这是因为随着扩链温度的升高,体系的反应活性增强,扩链程度增大,生成的水性聚氨酯的分子链增长,导致其分子间作用力减小,水分子更容易进入聚氨酯涂膜内部,因而使涂膜的吸水率增加,耐水性降低。

综合考虑扩链温度对阳离子水性聚氨酯乳液粒子尺寸和涂膜耐水性的影响,选择扩链温度为 60 °C。

2.5 树脂结构的表征

所得树脂的红外谱图如图 3 所示。在 $3\,336\text{ cm}^{-1}$ 的强吸收峰是—NH—的伸缩振动峰; $1\,735\text{ cm}^{-1}$ 处为 C=O 伸缩振动峰; $1\,535\text{ cm}^{-1}$ 处为—CO—NH—的变

形振动吸收峰,以上这些峰均为聚氨酯的特征吸收峰,这说明合成的产物为目标聚合物水性聚氨酯^[7]。

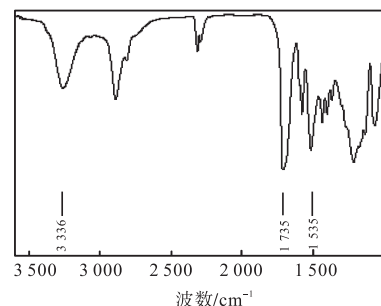


图 3 聚氨酯的红外谱图

Fig.3 IR spectrum of polyurethane

2.6 阳离子水性聚氨酯的表面施胶性能

2.6.1 瓦楞原纸的表面施胶

将制备出的阳离子聚氨酯乳液用于瓦楞原纸的表面施胶^[8],对施胶后的纸页的施胶度及相关物理性能进行检测,结果见表 3。

表 3 经聚氨酯表面施胶后的瓦楞原纸的物理性能

Tab.3 Physical properties of corrugating medium after polyurethane surface sizing

样品	定量/ (g·m ⁻²)	Cobb 60 值/ (g·m ⁻²)	抗张指数/ (N·m·g ⁻¹)	环压指数/ (N·m·g ⁻¹)
空白	120.0	148.5	19.5	6.1
淀粉	123.0	90.1	22.3	8.4
A 配比	128.0	35.0	24.7	10.6
B 配比	127.5	40.9	23.8	10.1
C 配比	125.0	50.1	22.4	9.8

注: A 配比为聚氨酯吨纸用量 7 kg; B 配比为聚氨酯吨纸用量 5 kg; C 配比为聚氨酯吨纸用量 3 kg。

由表 3 可以看出,经添加自制聚氨酯施胶后的瓦楞原纸,其 Cobb 值明显下降,当聚氨酯用量在 7 kg/t 时,其 Cobb 值甚至能下降 110 g/m² 以上。与仅用淀粉施胶相比,添加聚氨酯施胶后纸页的 Cobb 值下降较大,这说明聚氨酯施胶效果更好,而且随着聚氨酯用量的增大,纸页的 Cobb 值下降更明显。

淀粉施胶与添加聚氨酯施胶均能提高瓦楞原纸

的抗张指数和环压指数,而与仅用淀粉施胶相比,添加聚氨酯施胶对纸页环压指数的提高更明显,当其用量为 3 kg/t 时,环压指数提高了 61%,对瓦楞原纸的表面施胶已获得良好的效果。

2.6.2 涂布原纸的表面施胶

将阳离子聚氨酯乳液用于涂布原纸的表面施胶,用扫描电子显微镜观察纸页的表面形态,与未施胶纸

页和淀粉施胶纸页进行对比,结果如图 4 所示。

由图 4 可知,仅用淀粉施胶的纸页,表面有部分区域被膜结构覆盖,但仍有纤维裸露在外面,而添加聚氨酯施胶后的纸页,表面完全形成了一层致密的膜,纤维全部被膜覆盖,这说明聚氨酯的成膜性能优良。

对空白样和施胶后(B 配比)纸页的施胶度和相关物理性能进行检测,结果见表 4。

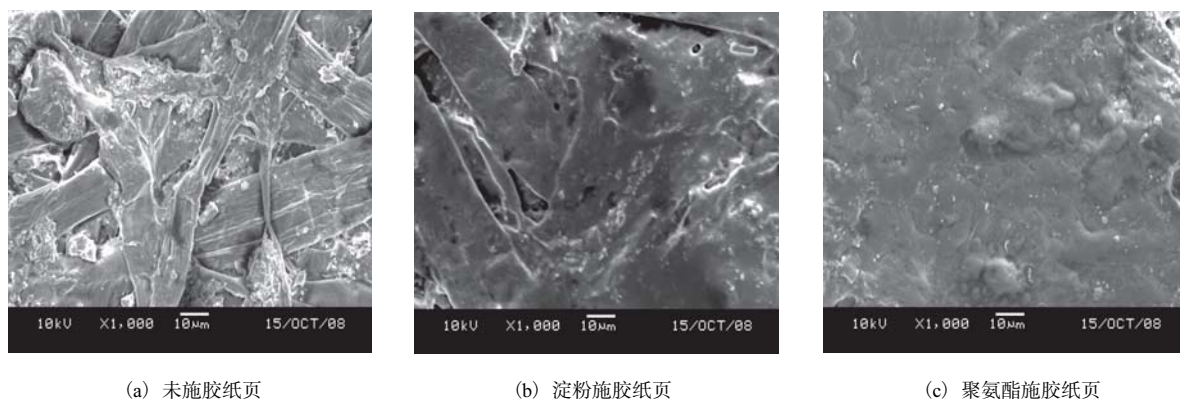


图 4 纸页施胶前后纸页的 SEM 图

Fig.4 SEM of papers before and after sizing

表 4 经聚氨酯施胶后涂布原纸的物理性能

Tab.4 Physical properties of coating base paper sized by PU

样品	定量/(g·m ⁻²)	Cobb 60 值/(g·m ⁻²)	抗张指数/(N·m·g ⁻¹)	透气度/(μm·Pa ⁻¹ ·s ⁻¹)	粗糙度(正/反)/μm	K&N 值
空白	155.0	150	14.79	3.62	10.89/11.09	27.80
淀粉施胶	160.5	60	15.58	2.74	8.58/10.67	21.60
PU 施胶	161.0	35	16.40	2.35	6.95/8.54	14.95

与未施胶纸页、淀粉施胶后的纸页相比,添加自制聚氨酯施胶后的纸页的 Cobb 值下降明显,达到了 35 g/m²,这说明经聚氨酯施胶后,纸页获得了较高的抗水性。

经添加聚氨酯施胶后的纸页,其抗张指数有所提高,而透气度和粗糙度和油墨吸收值(K&N 值)均有明显的降低,这说明经聚氨酯施胶后,纸页表面形成了一层憎液的膜,纸页表面更加光滑,大大改善了纸页的表面性能。

3 结 论

(1) 选用 N-甲基二乙醇胺作为亲水扩链剂可获得性能优良的聚氨酯乳液。

(2) 随着 MDEA 质量分数的增加,乳液粒径减小,乳液黏度升高,涂膜的吸水率增大,耐水性降低。当 MDEA 的用量为 9% 时,乳液的综合性能较好。

(3) 选择先中和,再乳化的中和方式得到的水性聚氨酯乳液,其外观良好、乳液粒径小,吸水率低,耐水性好。

(4) 随着扩链温度的升高,乳液粒径无明显变化;涂膜的吸水率增大,耐水性降低。当扩链温度为 60 ℃ 时,乳液的综合性能较好。

(5) 用制得的乳液与淀粉复配,对瓦楞原纸、涂布原纸进行表面施胶。纸页的施胶度明显提高,瓦楞原纸的环压强度和抗张指数也有明显升高,涂布原纸的表面性能有明显改善。

参考文献:

- [1] 许夕峰,靳光秀,梁福根,等. 表面施胶剂的发展及其在现代造纸工业中的作用[J]. 纸和造纸, 2007, 26(5): 1-4.
- [2] 胡惠仁,徐立新,董荣业. 造纸化学品[M]. 北京:化学工业出版社, 2008: 267-270.

(下转第 44 页)