

水性超支化环氧树脂的合成及应用

李 帅^{1,2}, 张 坤¹, 王义刚¹, 陈 洁¹, 聂小安^{1*}

(1. 中国林业科学研究院 林产化学工业研究所; 生物质化学利用国家工程实验室; 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室; 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 江苏 南京 210042; 2. 南京林业大学 森林资源高效加工利用协同创新中心, 江苏 南京 210037)

摘要: 以丙三醇三缩水甘油醚和二甘醇为原料, 合成了水性超支化环氧树脂 HE-32。以己二酸和二乙烯三胺为原料, 合成了水性聚酰胺 PA236, 将其接枝到 HE-32 上得到了改性水性聚酰胺 PA236G。向 PA236G 水溶液中加入其质量 2% 的水性固化剂 906 得到粘缸剂 CA-21。采用 ¹H NMR、¹³C NMR、FTIR、GPC、TG 对 HE-32、PA236 和 PA236G 进行了表征和性能测试, 对 CA-21 进行了薄膜性能和力学性能的测试。结果表明, 聚合物已成功合成, 且 PA236 已成功接枝到 HE-32 上。PA236G 的热稳定性大幅提高, CA-21 的平均剪切强度可达 0.17311 MPa, 对基材的平均附着力可达 171.2 N, 分别约是市售产品 1 (主要成分为改性聚酰胺环氧氯丙烷树脂) 的 2.06 倍和 1.84 倍, 具有作为粘缸剂使用的潜力。

关键词: 水性聚酰胺; 水性环氧树脂; 起皱粘缸剂; 造纸化学品

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 03-0611-07

Synthesis and application of waterborne hyperbranched epoxy resin

LI Shuai^{1,2}, ZHANG Kun¹, WANG Yigang¹, CHEN Jie¹, NIE Xiaoran^{1*}

(1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy of Forestry; National Engineering Lab for Biomass Chemical Utilization; Key and Open Lab on Forest Chemical Engineering, SFA; Jiangsu Province Key Laboratory of Energy and Material, Nanjing 210042, Jiangsu, China; 2. Co-Innovation Center of Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

Abstract: Waterborne hyperbranched epoxy resin (HE-32) was synthesized using glycerol triglycidyl ether and diethylene glycol. Waterborne polyamide (PA236) was synthesized from adipic acid and diethylene triamine and then grafted onto HE-32 to obtain modified waterborne polyamide PA236G. Finally, creping adhesive CA-21 was prepared by adding 2% (based on the mass of PA236G aqueous solution) waterborne curing agent 906 into PA236G aqueous solution. HE-32, PA236 and PA236G were characterized and tested by ¹H NMR, ¹³C NMR, FTIR, GPC and TG. The film properties and mechanical properties of CA-21 were tested. The results showed that the polymer was successfully synthesized and PA236 was successfully grafted onto HE-32. The thermal stability of PA236G was greatly improved. The average shear strength of CA-21 could reach 0.17311 MPa, the average adhesion to the substrate could reach 171.2 N, which was about 2.06-fold and 1.84-fold of commercial product 1 (mainly modified polyamide epichlorohydrin resin), respectively, indicating that CA-21 had the potential to being used as creping adhesive.

Key words: waterborne polyamide; waterborne epoxy resin; creping adhesive; papermaking chemicals

日常生活中, 生活用纸扮演着重要的角色。在 2020 年新冠肺炎疫情期间, 美国、澳大利亚等国家市民对卫生纸进行了大量的囤积和购买, 一度造成生活用纸供不应求, 也从侧面凸显出生活用纸的不

可或缺性^[1]。生活用纸指的是在个人的居家和外出时用到的卫生擦拭纸, 主要包括卫生纸、纸巾和擦手纸三大类^[2-3]。柔软度是生活用纸最重要的特性之一, 是决定生活用纸等级和价格的重要因素, 由

收稿日期: 2021-08-24; 定用日期: 2021-11-30; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210857

基金项目: 江苏省生物质能源与材料重点实验室重点项目 (JSBEM-S-202002)

作者简介: 李 帅 (1997—), 男, 硕士生, E-mail: li17427@163.com。联系人: 聂小安 (1966—), 男, 研究员, E-mail: niexiaoan@icifp.cn。

多种物理特性组成^[2-6]。

通过改变浆料组成、使用柔软剂、改善起皱效果和湿部控制等方法可提升生活用纸柔软度^[3-4]。其中,起皱是生活用纸生产过程中的一道必经工序,是指纸幅在扬克烘缸上完成烘干后,经过与刮刀之间的碰撞而产生皱纹并脱离烘缸的过程,通过控制起皱可以大幅改善产品的柔软度^[7-9]。由此可知,起皱时纸幅与烘缸之间需要一定的黏附力,仅凭水的表面张力远远不足,故需要使用粘缸剂以使二者紧密结合^[9]。最常使用的粘缸剂是聚酰胺环氧氯丙烷树脂(PAE树脂),约占90%的市场份额^[10]。PAE树脂在生产过程中会不可避免地产生对人体和环境有危害的有机氯副产物^[11]。此外,PAE树脂为自交联型粘缸剂,贮存过程中为防止自交联而产生沉淀,需使用盐酸调节pH至3~4,这对烘缸有一定的腐蚀性^[12]。基于上述原因,研究者们一直致力于对PAE树脂的改性及开发其他粘缸剂。超支化聚合物具有大量的末端官能团和三维球状结构,且支化度高,在自组材料、环氧树脂增韧和无机纳米材料等领域引起了广泛关注^[13]。

本研究拟通过丙三醇三缩水甘油醚与二甘醇(DEG)反应来合成超支化水性环氧树脂 HE-32;通过二乙烯三胺和己二酸来合成水性聚酰胺 PA236,接着将其接枝到 HE-32 上,得 PA236G,然后加入含量(以 PA236G 水溶液的质量计,下同)为2%的水性固化剂 906 后,得粘缸剂 CA-21;对 HE-32、PA236 和 PA236G 进行表征,探索在实验室条件下测试粘缸剂性能的方法,将 CA-21 与市售粘缸剂进行性能对比,考察其作为一种新产品进入市场的潜力。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丙三醇三缩水甘油醚(环氧值为 6.5~7.0 mmol/g,黏度为 100~300 mPa·s),上海麦克林生化科技有限公司;二甘醇、己二酸、二乙烯三胺,化学纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;水性固化剂 906、酰胺化催化剂 NAP、固体酸催化剂 TP3,南京赛润得新材料科技有限公司。

Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪,美国 Thermo Nicolet 公司;TG 209F 热重分析仪,德国 Netzsch 公司;Bruker 400M 核磁共振波谱仪,德国 Bruker 公司;Waters 1525 凝胶渗透色谱仪,美国 Waters 公司;智取 DS2-XD-500N 微型传感器压力仪,东莞市智取精密仪器有限公司;LD24.304 微机控制电子万能试验机,力试(上海)科学仪器有限公司;NDJ-5S 数字黏度计,上海加内特机电设备有限公司

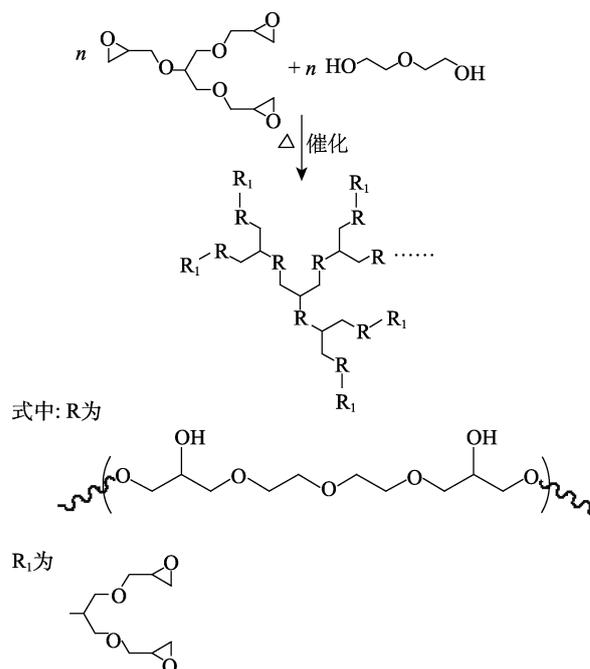
限公司;QHQ-A 便携式铅笔硬度计,华国精密检测设备厂。

1.2 制备方法

1.2.1 超支化水性环氧树脂 HE-32 的合成

将丙三醇三缩水甘油醚(130.0 g, 0.5 mol)和二甘醇(53.0 g, 0.5 mol)加入到 250 mL 三口烧瓶中,搅拌均匀后加入反应物总质量 0.5% 的固体酸催化剂 TP3,升温至 130 °C 反应 6 h,得到黄色透明的液体产物,命名为 HE-32。

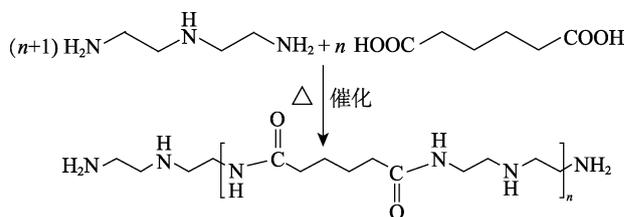
合成路线如下所示:



1.2.2 水性聚酰胺 PA236 的制备

将二乙烯三胺(515.0 g, 5 mol)和己二酸(715.4 g, 4.9 mol)加入到 2 L 三口烧瓶中,并加入 100 g 去离子水,缓慢搅拌,反应物大量放热,待其形成均匀体系后,向烧瓶中加入反应物总质量 0.5% 的酰胺化催化剂 NAP,待温度开始下降时启动加热装置并安装蒸馏装置,在 150 °C 下反应 4 h 后,用真空泵除去体系中未蒸馏完全的水,得到黄色透明的黏稠状液体,将其命名为 PA236。由于其冷却后为固体,因此在反应结束且温度降至 90 °C 时,向烧瓶中加入 800 g 去离子水制成溶液。

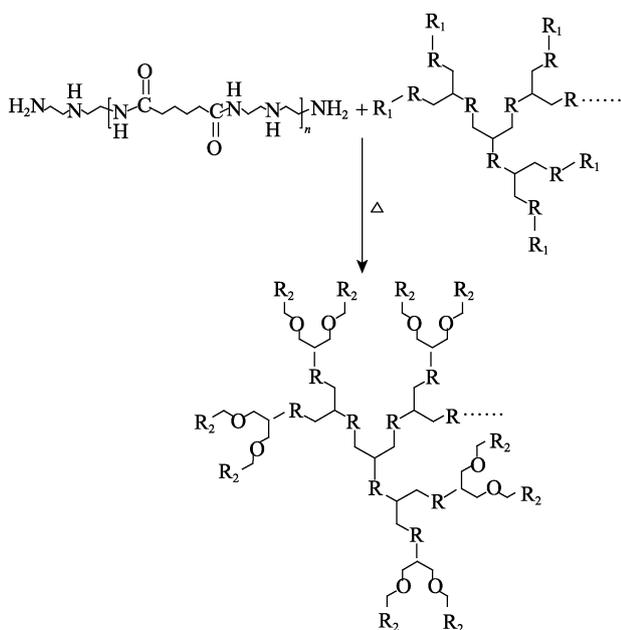
合成路线如下所示:



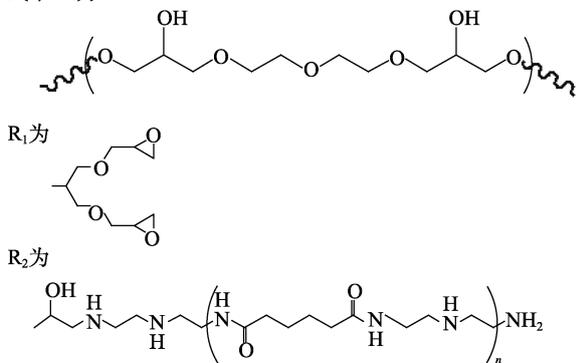
1.2.3 PA236 的接枝反应

用去离子水将 1.2.2 节反应得到的 PA236 水溶液稀释成固含量为 40% 的溶液, 取 200 g 加入到 250 mL 三口烧瓶中, 并滴加 3.33 g HE-32, 升温至 80 °C 并反应 6 h, 得到黄色透明的液体, 即为 PA236G。

接枝反应如下所示:



式中: R 为



1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 结构表征

FTIR 测试: 采用 KBr 压片法测试, 波数范围: 4000~400 cm^{-1} 。TG 测试: 以 10 °C/min 的速率从 40 °C 升至 700 °C, 在 N_2 氛围下测试。 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 测试: 以重水为溶剂测试 PA236 与 PA236G; 以氘代氯仿为溶剂测试 HE-32, 四甲基硅烷 (TMS) 作为内标物质。GPC 测试: 以水作溶剂测试 PA236 和 PA236G; 以二甲基亚砷 (DMSO) 为溶剂测试 HE-32。此外, 利用 GB/T 1677—2008 测试 HE-32 的环氧值, 采用 GB/T 2794—2013 测试 HE-32 的黏度。

1.3.2 剪切强度测试

粘缸剂最重要的性能是可提供黏附力, 而目前

在实验室中无法较好地模拟起皱过程。因此, 设计如下的实验对 CA-21 进行黏附力的测试。

先将 PA236G 配制成固含量为 40% 的水溶液, 再加入上述溶液质量 2% 的水性固化剂 906, 得到粘缸剂 CA-21, 之后对其进行测试。用水将粘缸剂稀释到固含量为 15%, 并将打磨过后的马口铁放置在 110 °C 烘箱中预热 1 h; 待马口铁预热完毕后, 趁热在 25 mm × 25 mm 区域内滴加 100 μL 粘缸剂并涂抹均匀, 1 min 后将裁剪好的牛皮纸贴合在该区域, 并在上方放置 300 g 重物, 5 min 后从烘箱中取出。用游标卡尺测出贴合部分的长度为 L (mm), 宽度为 W (mm), 将取出的样条在室温下用微机控制电子万能试验机测得纸条与马口铁之间的黏附力为 F (N), 根据式 (1) 计算粘缸剂可提供的剪切强度 S (MPa)。

$$S = \frac{F}{L \times W} \quad (1)$$

1.3.3 薄膜性能测试

在起皱开始后, 随着粘缸剂的施加和纸幅的烘干, 扬克烘缸上会先形成一层较硬的涂层, 该涂层形成的原因主要有 4 个: 纸幅中的纤维素、湿部添加剂、操作条件和粘缸剂, 形成硬涂层之后, 新施加的粘缸剂会在硬涂层表面形成较软的涂层^[14]。硬涂层主要起到保护烘缸的作用, 而软涂层则对起皱过程起决定作用。因此, 设计了如下方法对粘缸剂形成薄膜的性能进行测试。

硬度测试: 用去离子水将粘缸剂稀释成固含量为 15% 的溶液, 取 3 mL 在马口铁 50 mm × 100 mm 的区域内涂抹均匀后, 置于 100 °C 烘箱中, 2 h 后烘干成膜取出, 利用便携式铅笔硬度计进行测试。

薄膜耐水性测试: 将少量粘缸剂加入培养皿中, 放入 100 °C 烘箱中烘干成膜, 直至膜的质量恒定后取出, 向培养皿中加入一定量的水使薄膜溶胀, 1 min 后用滤纸吸除多余的水, 由式 (2) 计算薄膜溶胀度:

$$S_C / \% = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (2)$$

式中: S_C 为溶胀度, %; m_0 为培养皿的质量, g; m_1 为干膜与培养皿的质量; m_2 为溶胀后的膜与培养皿的质量, g。

基材附着力测试: 将铁板置于 100 °C 烘箱中, 待预热完毕后, 用去离子水将粘缸剂稀释成固含量 15% 的溶液, 取 3 g 滴加到铁板表面, 并在 100 mm × 80 mm 的区域内涂抹均匀; 烘干成膜后取出铁板, 用微型传感器压力仪的铲刀按 30° 铲除薄膜, 测得最大推力并观察薄膜被铲除后的状态。

1.3.4 稳定性测试

将 CA-21 与市售产品 1 和 2 放置于同一环境下,

30 d 后观察有无沉淀产生。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

2.1.1 黏度及环氧值

使用盐酸丙酮法测试环氧值，将丙三醇三缩水甘油醚和二甘醇按 1 : 1 物质的量比混合均匀，作为对比组。测得 HE-32 的环氧值为 2.82 mmol/g，而对比组的环氧值为 2.97 mmol/g，HE-32 的环氧值对比组低，表明环氧基发生了反应。根据 HE-32 的环氧值，将 PA236 与其接枝反应的质量比设定为 24 : 1，测得 HE-32 的黏度为 461 mPa·s，比两种反应物的黏度都大。

2.1.2 FTIR 分析

将丙三醇三缩水甘油醚 (633) 与二甘醇按 1 : 1 物质的量比混合均匀，与 HE-32、PA236 和 PA236G 在相同条件下分别进行 FTIR 测试，结果如图 1 所示。

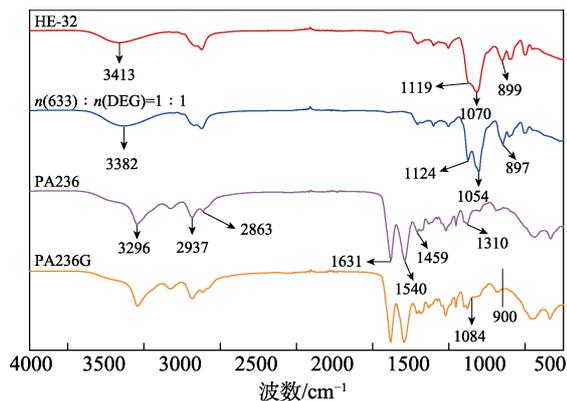


图 1 样品的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of samples

从图 1 可以看出，HE-32 位于 899 cm^{-1} 附近环氧基的特征峰的强度与反应物相比有所下降，说明环氧基被消耗，而位于 3413 cm^{-1} 处羟基的特征峰不仅强度有所下降，且羟基特征峰的波数比混合物更高，表明产物中羟基所形成的氢键有所减弱，即二甘醇中的羟基参与了反应^[15-16]；通过观察二甘醇、三甘醇、四甘醇及五甘醇的标准 FTIR 谱图，反应物中位于 1070 cm^{-1} 附近的吸收峰为 C—O 键的伸缩振动，位于 1124 cm^{-1} 附近的吸收峰由醚 C—O—C 键的伸缩振动产生，随着分子内醚键的增多，两个特征峰会逐渐合为一个峰，其波数会向中间移动，这两处峰在 HE-32 的谱图中符合这一变化，说明了产物中醚键含量增加，即二甘醇中的羟基与 633 中的环氧基发生了反应^[17-18]。PA236 酰胺基中的 N—H 键的伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰分别位于 3296 和 1540 cm^{-1} 附近，C=O 键的伸缩振动吸收峰则位于 1631 cm^{-1} 附近，3 个特征峰均表明产物中酰胺基的

存在，在 1700 cm^{-1} 附近并未出现羧酸中 C=O 键的伸缩振动吸收峰，说明己二酸已全部反应，初步证实了 PA236 的成功合成^[19-20]；此外，位于 2937 和 2863 cm^{-1} 附近的吸收峰归属于亚甲基的对称和不对称伸缩振动，其伸缩振动吸收峰出现在 1459 cm^{-1} 附近^[21]；而位于 1310 cm^{-1} 附近的吸收峰是由 C—N 键的伸缩振动产生^[19,21]。PA236G 的特征峰与 PA236 相比并未出现明显的变化，在 900~910 cm^{-1} 之间并未出现环氧基的特征峰；在 1084 cm^{-1} 附近有一较为明显的肩峰，该峰为 HE-32 分子中醚键的特征峰，而在 PA236 的 FTIR 谱图中并未发现该峰，初步说明加入的 HE-32 中的环氧基已全部被接枝上了 PA236^[17]。

2.1.3 NMR 分析

HE-32 的 ^{13}C NMR 如图 2 所示，利用 Fréchet 公式计算支化度 (DB) ^[22]。从图 2 可以看出， $\delta=76.6\sim 77.6$ 之间的 3 个峰分别为树枝状单元 (D)、线性单元 (L) 和末端单元 (T) 三者对应的化学位移，对三者进行积分并以 D 的积分面积为基础进行归一化处理，得出相对面积分别为 1.00、1.01 和 1.06，求得 HE-32 的支化度为 0.67，支化度较高，说明 HE-32 具有超支化结构^[23]。

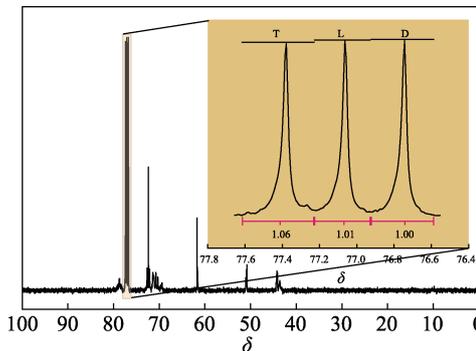


图 2 HE-32 的 ^{13}C NMR 谱图
Fig. 2 ^{13}C NMR spectrum of HE-32

PA236 (胺值为 313.77 mg KOH/g，由盐酸-乙醇法测定) 的 ^1H NMR 谱图如图 3 所示。

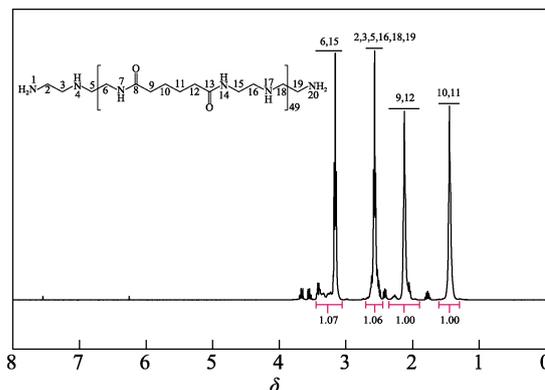


图 3 PA236 的 ^1H NMR 谱图
Fig. 3 ^1H NMR spectrum of PA236

由图3可知,由于PA236中的亲水基团($-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}-$ 以及酰胺基)与 D_2O 中的氘发生了质子交换,所以谱图中未显示这几个基团的化学位移; $\delta=1.45$ 附近为己二酸中间两个亚甲基的化学位移, $\delta=2.12$ 附近为连接着酰胺基中 $\text{C}=\text{O}$ 键的亚甲基的化学位移, $\delta=2.57$ 附近为连接着氨基或亚氨基的亚甲基的化学位移,而 $\delta=3.16$ 附近则为连接着酰胺基中 $\text{N}-\text{H}$ 键的亚甲基的化学位移^[24]。对谱图中的各个峰进行积分,以 $\delta=1.45$ 附近的积分面积为基础,对其他区域进行归一化处理;通过对比产物理论结构中各不同环境中质子的比例(如氢谱峰下方所示),可以得出各相对积分面积与理论计算的比值基本相同,佐证了产物的合成。

PA236与PA236G的 ^{13}C NMR谱图如图4所示。从图4可以看出,在 $\delta=176.56$ 处有酰胺基中 $\text{C}=\text{O}$ 键的特征峰,证明了产物的确有酰胺结构^[17]。对于PA236G,在 $\delta=60.37$ 、 71.53 处出现了特征峰,通过观察HE-32的 ^{13}C NMR谱图可知,此两处峰为HE-32分子中醚键的化学位移,说明HE-32已成功接枝上了部分PA236。

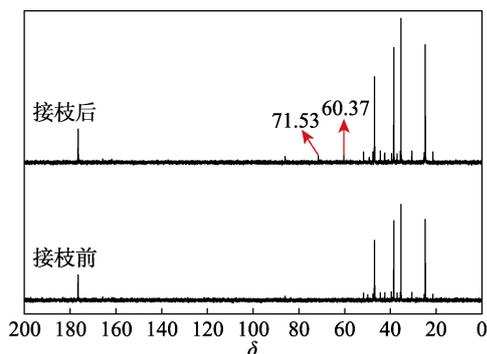


图4 PA236和PA236G的 ^{13}C NMR谱图
Fig. 4 ^{13}C NMR spectra of PA236 and PA236G

2.1.4 GPC分析

HE-32、PA236与PA236G的GPC数据如表1所示。研究认为,当超支化反应物的数均相对分子质量(M_n) <10000 时,测试值与其真实值的差别几乎不大,而HE-32的 M_n 为10520,接近于10000,故可认为HE-32真实的 M_n 接近测试值^[25]。

表1 HE-32、PA236与PA236G的GPC数据
Table 1 GPC data of HE-32, PA236 and PA236G

样品	M_n	M_w	M_p	PDI
HE-32	10520	14952	13402	1.42
PA236	3147	6153	7070	1.95
PA236G	4508	8387	8693	1.86

由表1可知,对于PA236,聚合物分散性指数(PDI)为1.95,说明其相对分子质量分布较宽,出现这种现象的原因主要包括两点。第一是反应类型的

影响,由于反应为溶液聚合反应,该合成方法倾向于生成高分散性的产物;第二是因为反应物物质的量比较接近,所以产物的聚合度并不会特别高^[26]。PA236G的相对分子质量明显提升,且PDI有所降低,证明了部分PA236已经接枝到了HE-32上。

2.1.5 TG分析

HE-32、PA236及PA236G的TG分析结果如图5所示。

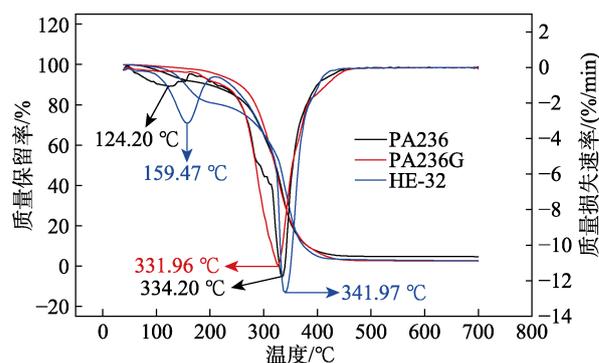


图5 PA236、PA236G以及HE-32的TG曲线
Fig. 5 TG curves of PA236, PA236G and HE-32

从图5可知,PA236的热稳定性较差,第一个失重峰出现在 $124.20\text{ }^\circ\text{C}$ 处,第二个失重峰则出现在 $334.20\text{ }^\circ\text{C}$ 处,出现这种情况的原因可能是PDI过高,产物中小分子的热解产生第一个失重峰,随后在大分子主链断裂时产生第二个失重峰;HE-32同样有两个失重峰,第一个失重峰位于 $159.47\text{ }^\circ\text{C}$,是分子内氢键的断裂所造成的,第二个失重峰由分子链的断裂引起,位于 $341.97\text{ }^\circ\text{C}$ 处^[19];PA236G仅有一个失重峰,出现于 $331.96\text{ }^\circ\text{C}$,同时失重5%时的温度比PA236大幅上升,从 $124.20\text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $214.46\text{ }^\circ\text{C}$,说明接枝后PA236热稳定性得到了明显提升。起皱时烘缸温度一般为 $90\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$,若粘缸剂的分解温度低于或处于此范围,则烘缸上形成的涂层较不稳定且粘附力过低,从而造成纸巾通过刮刀所产生的皱纹减少、柔软度下降,PA236G分解温度远高于此范围,所以可用作粘缸剂的主体材料^[27]。

2.2 粘缸剂性能

2.2.1 剪切强度

制备出CA-21后对其进行剪切强度测试,与市售产品1(主要成分为改性PAE)进行对比,结果如表2所示。由表2可知,CA-21提供的剪切强度最高可达 0.20179 MPa ,约是市售产品1的2倍,平均剪切强度(0.17311 MPa)则约为市售产品1的2.06倍,说明CA-21提供的剪切力更强更稳定。

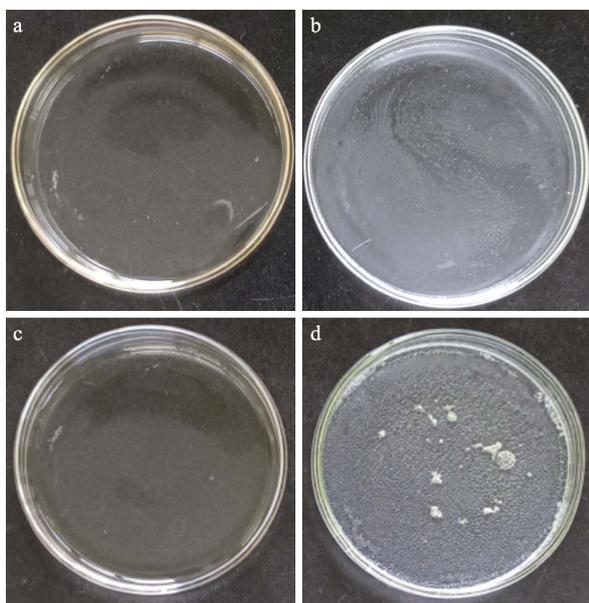
2.2.2 溶胀度测试

对市售产品1和CA-21进行了溶胀性能测试,结果见图6。

取少量 CA-21 与市售产品 1，将二者分别加入到培养皿中，放置在 100 °C 的烘箱里，待水分烘干后取出。如图 6a、b 所示，二者均形成了薄膜；向培养皿中加入少量的水，将薄膜浸湿，CA-21 呈溶胀状而市售产品 1 呈溶解状态，如图 6c、d 所示。对 CA-21 进行溶胀度测试，每个样品测试 5 次，测试结果分别为 220.30%、223.10%、224.20%、207.10% 和 220.90%，平均溶胀度为 219.12%，说明 CA-21 具有良好的耐水性，在起皱过程中形成的薄膜不过多的附着在湿纸幅上。

表 2 CA-21 与市售产品 1 剪切强度的对比
Table 2 Comparison of shear strength of CA-21 and commercial product 1

产品	测试编号	接触面长/mm	接触面宽/mm	最大剪切力/N	剪切强度/MPa	平均剪切强度/MPa
CA-21	1.1	25.36	20.82	96.00	0.18182	
	1.2	24.73	19.43	82.80	0.17232	
	1.3	26.16	20.88	86.22	0.15785	0.17311
	1.4	25.58	22.84	88.68	0.15179	
	1.5	25.21	24.78	126.06	0.20179	
市售产品 1	2.1	22.25	25.2	42.54	0.07587	
	2.2	25.52	22.54	59.88	0.10410	
	2.3	24.45	24.40	49.20	0.08247	0.08406
	2.4	26.41	24.55	51.06	0.07875	
	2.5	25.12	23.67	47.04	0.07911	



左—市售产品 1；右—CA-21
a、b—烘干的膜；c、d—溶胀后的膜

图 6 薄膜的溶胀性能测试

Fig. 6 Testing of swelling properties of thin films

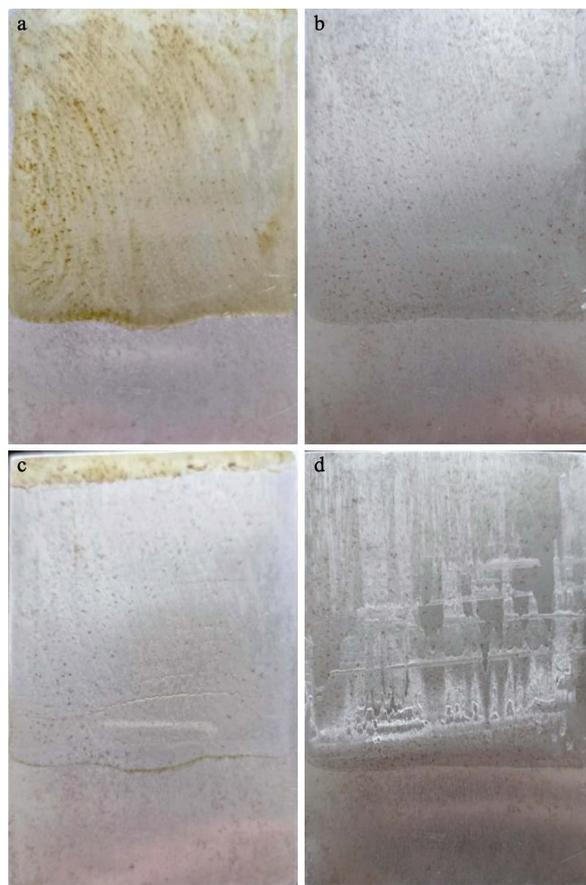
2.2.3 硬度测试

使用便携式铅笔硬度计测试两种粘缸剂形成的薄膜硬度，测试表明，CA-21 与市售产品 1 的硬度

均<6B，为较柔软的薄膜。根据起皱过程原理，上述对薄膜硬度的测试仅为粘缸剂自身形成的软涂层，而 CA-21 与市售产品 1 的硬度相似，具有作为粘缸剂使用的潜力^[4]。

2.2.4 基材附着力测试

对 CA-21 进行附着力测试，并以市售产品 1 作对比，结果见图 7。由图 7 可见，CA-21 与市售产品 1 在铲除后均在铁板表面有所残留，表明其形成的涂层不会被刮刀完全刮下，进而保护烘缸。将 CA-21 和市售产品 1 进行附着力测试对比，二者均测试 5 次。CA-21 的测试结果分别为 172.3、173.5、172.7、169.4 和 167.9 N，平均附着力为 171.2 N；市售产品 1 的则为 90.1、93.4、98.0、91.5 和 91.8 N，平均附着力为 93.0 N。CA-21 的平均附着力约为市售产品 1 的 1.84 倍，表明其具有比市售产品 1 更加优良的性能。



左—市售产品 1；右—CA-21
a、b—烘干的膜；c、d—铲除后的膜

图 7 CA-21 与市售产品 1 的附着力测试照片

Fig. 7 Photos of adhesion test of CA-21 and commercial product 1

2.2.5 稳定性测试

将 CA-21 与两种不同的市售产品 1 和 2 放置在同一环境下，30 d 后稳定性如图 8 所示。



a—市售产品 2; b—市售产品 1; c—CA-21

图 8 CA-21 与两种市售产品的稳定性对比

Fig. 8 Comparison of stability of CA-21 and two commercial products

由图 8 可以看出, 市售产品 2 已经变浑浊, 且出现了大块悬浮物; 市售产品 1 与 CA-21 均较稳定, 并未出现浑浊; 市售产品 2 的固含量为 14.11%, 市售产品 1 的为 18.71%, 而 CA-21 的则为 41.47%, 其远高于前两种; 相比于市售产品 1, CA-21 无需处于酸性环境下, 故便于运输, 且可长期储存。

制备的 CA-21 固含量高、稳定性好, 目前市场上不同厂家的粘缸剂的售价在 5~30 元/kg, 经过成本核算, 生产 1 kg 的 CA-21 需要使用的原料成本仅为 3.2 元, 低于市场上粘缸剂的价格, 具有一定的竞争力。

3 结论

使用丙三醇三缩水甘油醚和二甘醇合成了超支化环氧树脂 HE-32, 使用己二酸和二乙烯三胺合成了水性聚酰胺 PA236, 将其接枝到 HE-32 上得到了 PA236G, 加入 PA236G 溶液质量 2% 的水性固化剂 906 后, 得到粘缸剂 CA-21。

将 CA-21 与市售产品 1 进行性能对比, 结果表明, CA-21 所形成的薄膜硬度与市售产品 1 相同, 且耐水性更好; 可提供的平均剪切强度为 0.17311 MPa, 对基材的平均附着力可达 171.2 N, 二者均优于市售产品 1。

CA-21 的固含量高、稳定性好, 目前市场上不同厂家的粘缸剂售价 5~30 元/kg, 经过成本核算, 生产 1 kg CA-21 需要使用的原料成本仅为 3.2 元, 低于市场上粘缸剂的价格, 因此具有一定的竞争力。

CA-21 具有作为粘缸剂使用的潜力, 但实验室测试与实际生产有一定的差异, 后续需要在造纸厂进行测试以不断改进。

参考文献:

[1] DAVID J, VISVALINGAM S, NORBERG M M. Why did all the toilet paper disappear? Distinguishing between panic buying and hoarding during COVID-19[J]. *Psychiatry Research*, 2021, 303: 114062.
 [2] GUAN M (管敏), LI C X (李晨曦), LIU H B (刘洪斌). Research progress of main factors affecting the softness of household paper[J]. *China Pulp & Paper* (中国造纸), 2018, 37(2): 58-65.
 [3] LI C Y (李传友). Study on improving the softness of household

paper by biological enzyme pretreatment[D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology (天津科技大学), 2017.
 [4] AN X Y, LIU J, LIU L Q, *et al.* Improving the flexibility of bamboo mechanical pulp fibers for production of high soft tissue handsheets[J]. *Industrial Crops and Products*, 2020, 150: 112410.
 [5] REZAEI-ARJOMAND F, ENAYATI A A, LOHRASEBI A H, *et al.* The investigation of adhesion of resins used as tissue creping adhesives for Yankee dryer surface coating[J]. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 2013, 15(4): 793-799.
 [6] BOUDREAU J. New methods for evaluation of tissue creping and the importance of coating, paper and adhesion[D]. Karlstad: Karlstad University, 2013.
 [7] LI S (李帅), NIE X A (聂小安). Research progress of creping adhesive for papermaking[J]. *Thermosetting Resin* (热固性树脂), 2021, 36(3): 55-61.
 [8] PAN K, SRIKANTHA PHANI A, GREEN S. Particle dynamics modeling of the creping process in tissue making[J]. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 2018. DOI:10.1115/1.4039649.
 [9] RINGOLD C E, TOWNSEND D F, HAGIOPOL C, *et al.* Creping adhesives and methods for making and using same: US201715478203A[P]. 2017-07-20.
 [10] MICHAEL B, BRUNO T, VIKTOR B, *et al.* Yankee adhesive compositions and methods of using these compositions: WO2020/080988A1[P]. 2020-04-23
 [11] CHEN C X (陈春霞), WU S B (武书彬), CHENG H (程皓), *et al.* Risk assessment of residual PAE wet strength agent for tissue paper[J]. *Transactions of China Pulp and Paper* (中国造纸学报), 2020, 35(2): 41-44.
 [12] DUNLOP-JONES N. Paper chemistry[M]. Dordrecht: Chapman & Hall, 1996, 98-119.
 [13] YU Z Q (余志强). Synthesis and application of multifunctional hyperbranched polyamide-amine[D]. Hefei: University of Science and Technology of China (中国科学技术大学), 2013.
 [14] ARCHER S, FURMAN G. Yankee coating systems-The functional interface[C]. *Tissue World*, 2013.
 [15] WANG C F (王春飞), FAN H (范宏), BU Z Y (卜志扬), *et al.* Study on the room temperature fast curing system modified by aliphatic triglycidyl ether[J]. *Polymer Materials Science & Engineering* (高分子材料科学与工程), 2006, (5): 209-212.
 [16] SUN F X (孙凤霞). Instrumental analysis[M]. 2ed. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2011: 37-66.
 [17] Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences. Infrared spectrum database, nuclear magnetic spectrum database[EB/OL]. [2021-08]. <http://www.organchem.csdb.cn/scdb/>.
 [18] GU Y, DONG X, SUN D X. Synthesis of novel polyether polyol by using double metal cyanide[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2012, 49(7): 586-590.
 [19] BAI Y P, HUANG L, HUANG T, *et al.* Synthesis and characterization of a water-soluble nylon copolyamide[J]. *Polymer*, 2013, 54(16): 4171-4176.
 [20] WANG Y Q (汪焯强), ZHANG Z W (张孜文), YANG J J (杨建军) *et al.* Polyacrylamide/agar dual network antibacterial hydrogel based on poly six methylene guanidine hydrochloride[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(7): 1393-1399.
 [21] WANG X (王璇), JIANG X H (姜晓辉), YU L M (于良民), *et al.* Synthesis of acetamide with capsaicin like structure and its antibacterial and algal inhibitory properties[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(3): 534-540.
 [22] GUO Y (郭悦), QIANG T T (强涛涛). Synthesis and properties of branched waterborne polyurethane adhesive[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(5): 1061-1067.
 [23] CHEN H, KONG J. Hyperbranched polymers from A₂+B₃ strategy: Recent advances in description and control of fine topology[J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7(22): 3643-3663.
 [24] DEVI N G, SARANYA J, MANJUBAASHINI N, *et al.* Polyamidoaminoepichlorohydrin resin a novel synthetic anti-corrosive water soluble polymer for mild steel[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 109: 117-125.
 [25] WANG X, ZONG L S, HAN J H, *et al.* Toughening and reinforcing of benzoxazine resins using a new hyperbranched polyether epoxy as a non-phase-separation modifier[J]. *Polymer*, 2017, 121: 217-227.
 [26] WANG L P, ZHU Q, BAI Y P. Synthesis and characterizations of a series of water soluble polyamides and their micellization behavior[J]. *Polymer*, 2019, 179: 121634.
 [27] GRIGORIEV V A, CLOUD R, FURMAN G S, *et al.* Development of new methods for characterizing uniformity of Yankee coatings[M]. In *Advances in Paper Science and Technology*, Trans. of the XIIIth Fund. Res. Symp. Cambridge, 2005.