http://pmse.scu.edu.cn

聚氨酯/聚乙烯胺复合胶体在纤维素纤维材料的应用

祝博文[1]，吴 赟[1]，龙 柱[1]，司鹏翔[1]，张 丹[1,2]

（1. 江南大学 纺织科学与工程学院 生态纺织教育部重点实验室，江苏 无锡 214122；2. 杭州西红柿环保科技有限公司，浙江 杭州 311599）

摘要：文中将合成的水性聚氨酯与聚乙烯胺物理共混制备了聚氨酯/聚乙烯胺（PU/PVAm）复合胶体，探究了胶体制备条件对成膜性能的影响及其在纤维素纤维材料的应用潜力。结果表明，当聚乙烯胺质量分数为60%时，所得胶体复合膜的断裂伸长率为1112.5%，拉伸断裂强度为7.39 MPa，韧性为52.7 MJ/m^3。将复合胶体作为表面施胶剂制备纸张，施胶量为6%的手抄片与原纸相比，抗张指数和撕裂指数分别提升204%和131%。对聚氨酯类复合胶体的制备及应用有一定的借鉴意义。

关键词：聚氨酯；聚乙烯胺；复合胶体；表面施胶剂

中图分类号：TS727$^+$.5 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）10-0057-09

木浆纤维是自然界中大量存在的纤维素纤维，阔叶木浆作为常用纸浆广泛应用于新闻纸、印刷纸、卷烟纸、生活用纸、工业滤纸等[1~4]。为满足不同行业对纸张性能的需求，通常采用表面施胶提升物理性能[5,6]。市售的浆内施胶剂大致分为松香系施胶剂、中性施胶剂和合成施胶剂三大类[7]，表面施胶剂一般使用阴离子型高分子物质。

聚氨酯（PU）是阴离子型施胶剂的一种，链段上的活性基团如氨基甲酸酯基团可加强纤维间的氢键力进而增强纸张[8]。Jin等[9]研究了纳米二氧化硅基聚氨酯的质量浓度与纸张力学性能的关系，当聚氨酯含量为10%时，纸的抗张强度达到最大值。随着研究深入，具有环保、便捷等优点的水性聚氨酯施胶剂得到了更多重视。水性聚氨酯表面施胶剂包括单纯聚氨酯乳液、聚氨酯/丙烯酸酯乳液、光固化聚氨酯乳液等[10]。在实际应用中，常将水性聚氨酯与其他施胶剂配制成复合乳液使用，Guo等[11]以TDI和IPDI为异氰酸酯原料，通过预聚合工艺制备的水性聚氨酯与淀粉混合后施胶的纸张耐水性、力学性能都得到明显改善。水性聚氨酯固化后可在纸张纤维间形成高强度胶膜，因此在考察施胶效果前需对胶膜性能进行研究。Liu等[12]利用多羟基化合物的结构特性和对纤维素的黏附，使用聚乙烯醇（PVA）作为混合成分制备了TBPU/PVA乳液，并对纸张进行表面施胶，施胶后纸张的抗张和撕裂指数分别为107.19 N·m/g和11.79 mN·m^2/g，是未处理纸张的1.649倍和1.966倍。朱科[13]研究了水性聚氨酯/聚乙烯醇复合乳液与胶膜的性能并将乳液用作纸张表面施胶剂，发现随聚乙烯醇含量增加，纸张干强度先增后减。造纸过程中常需加入聚电解质以降低纤维表面的负电，使施胶剂更易吸附。聚乙烯胺作为聚电解质型造纸助剂可有效提高纸张的力学性能。Jin等[14]使用阳离子聚乙烯胺（C-PVAm）作为纸张增强剂，发现添加4%的C-PVAm后，抗张指数比未添加的提高了7.7%。Sjöstrand等[15]研究了聚乙烯胺添加对纸张性能的影响，发现含聚乙烯胺的纸浆成纸强

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0183
收稿日期：2023-10-16
基金项目：国家自然科学基金青年基金资助项目（52203139）；江苏省自然科学基金青年基金资助项目（BK20221096）；中国博士后基金面上资助项目（2022M711356）
通讯联系人：张丹，主要从事材料表面功能化研究，E-mail: zhangdan@jiangnan.edu.cn；
司鹏翔，主要从事高分子涂层研究，E-mail: pengxiangsi@jiangnan.edu.cn

度更高。当聚乙烯胺与其他聚电解质混合成膜时，其力学性能会受到显著影响。Feng等[16]将聚乙烯胺和羧甲基纤维素（CMC）混合在50%甲酸水溶液后浇铸成均匀的聚电解质复合膜，膜的力学强度随CMC相对分子质量增加而降低。

聚氨酯施胶剂的结构对纸张性能的影响已得到大量报道，但涉及聚氨酯与聚电解质复合乳液的研究不多，对其中离子相互作用机理未充分阐述。本文使用阳离子聚乙烯胺和阴离子水性聚氨酯作为纸张增强剂，利用2种聚电解质间的离子相互作用以及聚合物缠结作用形成胶膜，探究聚电解质复合膜的力学和热学性能以及施胶剂使用量对纸张强度的影响，技术路线如Fig.1所示，本研究对于聚氨酯类复合施胶剂的研究有一定的借鉴意义。

1 实验部分

1.1 实验原料

聚丙二醇-2000（PPG-2000，质量分数99%）、2,2-二羟甲基丙酸（DMPA，质量分数98%）、异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI，质量分数99%）、乙二胺（EDA，质量分数99%）、三乙胺（TEA，质量分数99.5%）、丙酮（99.5%）、氢氧化铵溶液（28%~30%）、聚乙烯胺（PVAm，M_w=3×10^6）：宏创化工（清远）有限公司；桉木浆（阔叶木浆）：大连扬润贸易有限公司；塑料培养皿：无锡恒康医疗科技有限公司；去离子水：实验室自制。

1.2 实验过程

1.2.1 水性聚氨酯的制备：将50 g PPG-2000，3.4 g DMPA和16 mL IPDI加入到250 mL三颈烧瓶中，在60 r/min的转速下搅拌均匀，氮气氛围下升温至100 ℃反应4 h。反应结束后，将预聚物自然冷却至40 ℃左右，加入38 mL丙酮，之后在1000 r/min转速下均匀缓慢滴加含有1.2 mL EDA，3.06 mL TEA的120 mL水溶液。反应结束除去丙酮后得到水性PU[17]，制备过程如Fig.2所示。

1.2.2 聚氨酯/聚乙烯胺复合胶体的制备：将2 mL氢氧化铵（NH_4OH）溶液加入到聚氨酯胶体中，之后逐滴加入PVAm水溶液（质量分数10%），通过快速磁力搅拌混合均匀获得PU/PVAm复合胶体。

1.2.3 PU/PVAm复合膜的制备：将复合胶体浇铸到一次性塑料培养皿中，室温干燥48 h制备PU/PVAm复合膜。

1.2.4 阔叶木手抄片的制备：使用调频打浆机参照标准QB/T 3702-1999制备打浆度为60°SR的阔叶木浆料，按75 g/m^{2}的定量制备手抄片。

1.2.5 PU/PVAm胶体复合纤维素纤维材料的制备：将手抄片固定在辊式涂布机上，使用配制好的复合胶体进行表面施胶，施胶后的纸张放入60 ℃的烘箱中干燥20 min。

1.3 测试与表征

1.3.1 PU胶体的粒径与Zeta电位测试：使用Zeta电位与粒径分析仪（NanoBrook 90Plus，美国布鲁克海文仪器公司）测量PU及PU+NH_4OH复合胶体的平均直径和Zeta电位。

1.3.2 PU/PVAm复合膜的红外光谱分析：使用傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR，Nicolet is 10，美国赛默飞

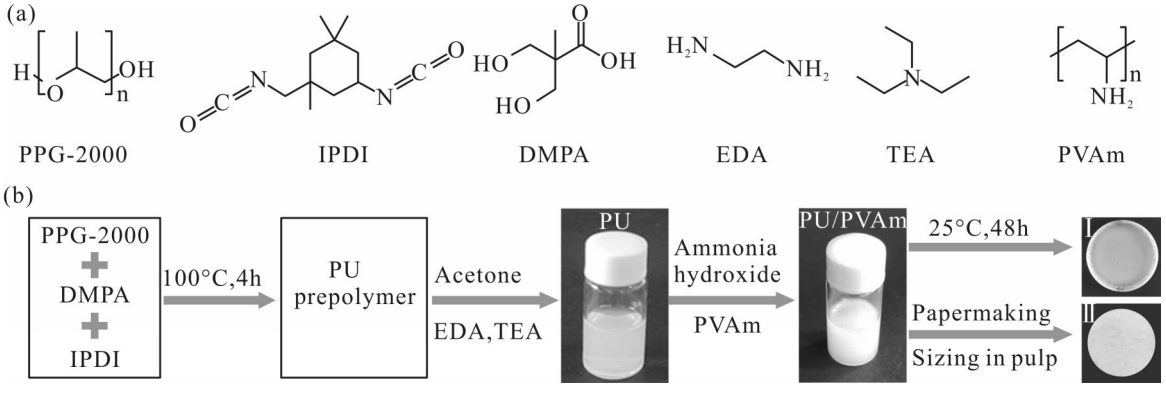


Fig. 1 (a) Chemical structure of the compound for preparing PU/PVAm composite film; (b) schematic diagram of preparing PU/PVAm composite film and PU/PVAm colloidal composite paper (I: PU/PVAm composite film; II: PU/PVAm colloidal composite paper)

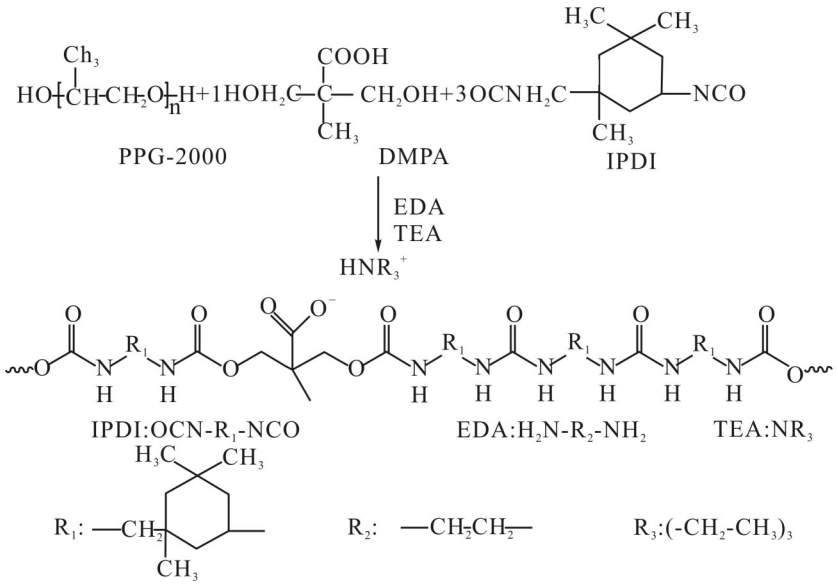


Fig. 2 Preparation of water-based polyurethane colloid

科技有限公司)在500~4000 cm^{-1}的波长区域对样品进行表征。

1.3.3 PU/PVAm复合膜的力学性能测试:使用微机控制电子万能试验机(WDW-1,济南恒思盛大仪器有限公司)测试PU/PVAm复合膜的力学性能。复合膜制成中间窄段为20 mm×6 mm的哑铃状样品,将哑铃状长条样品固定在万能试验机上,设定拉伸速度为2 mm/s,得到应力-应变曲线;应力-应变曲线对*X*轴积分求出积分面积,再经过单位换算即可得到韧性(单位MJ/m^3)。对60%聚乙烯胺的复合膜在较小应变(应变为250%)下进行没有等待时间的连续循环拉伸试验,拉伸速度为2 mm/s。

1.3.4 PU,PVAm及复合膜的热稳定性能分析:将5 mg膜样品装入氧化铝坩埚,使用全自动热重分析仪(TG,Mettler TGA2,瑞士梅特勒-托利多公司)在氮气气氛下表征其热稳定性能。以10 ℃/min的速率升温,温度范围为25~500 ℃。

1.3.5 PU,PVAm及复合膜的玻璃化转变温度测定:使用铝质坩埚分别装载PU,PVAm及PU/PVAm复合膜5 mg,加盖密封后使用差示扫描量热仪(DSC,TA Q200,美国TA仪器公司)测定玻璃化转变温度。在氮气气氛下以10 ℃/min的速率升降温,温度范围为−80~150 ℃。

1.3.6 PU/PVAm胶体复合纤维素纤维材料的力学性能测试:根据国标GB/T 12914-2008使用材料抗张强度测定仪(IMT-Tensile 02,东莞市英特耐森精密仪器有限公司)测试纸张的抗张指数;根据国标GB/T 455-2002使用撕裂度测定仪(SLY-1000,杭州轻通博科自动化技术有限公司)测试纸张的撕裂指数。

2　结果与讨论

2.1　PU复合胶体的基本性质

水性PU用于造纸助剂时通常以胶体的形式存在,因此研究PU胶体的基本性质显得尤为重要。根据DLVO理论可知,复合胶体的稳定性与Zeta电位的数值相关,当Zeta电位的绝对值小于5 mV时,会快速混凝或絮凝,体系处于不稳定状态;之后随着Zeta电位绝对值的增大,稳定性逐渐提高;当Zeta电位的绝对值大于40 mV时,胶体体系具有良好的稳定性。PVAm链段上丰富的伯胺官能团(—NH_2)易在水中电离产生—NH_3^+,可与PU侧链羧基离子化产生的—COO^-发生强烈的离子相互作用,从而使复合胶体絮凝沉淀。本文通过添加含有与PVAm类似铵离子的NH_4OH对PU胶体颗粒上的羧酸盐离子进行德拜筛选保护,在不增加胶体体系复杂性的同时获得稳定的PU/PVAm复合胶体。在干燥过程中,

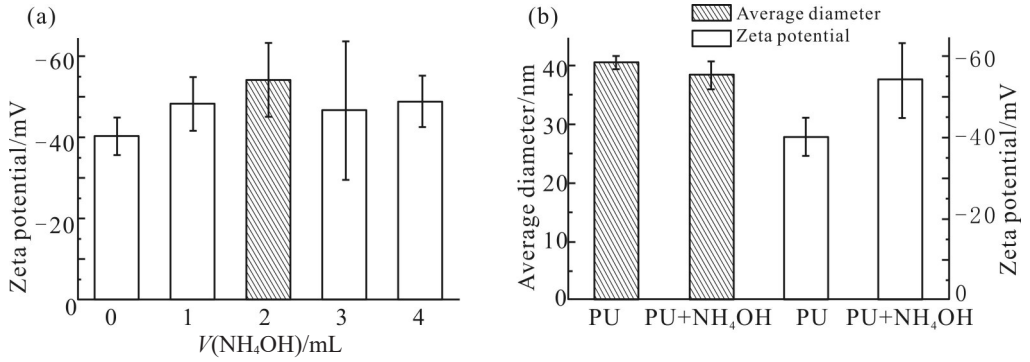


Fig. 3 (a) Zeta potential of PU composite colloid with different NH_4OH contents; (b) average diameter and Zeta potential of PU and PU-NH_4OH colloid

NH_4OH逐渐挥发，缓慢触发PU和PVAm间的离子相互作用，形成均匀物理交联的复合膜。

Fig.3(a)为不同NH_4OH添加量的PU复合胶体的Zeta电位变化。不难发现，随着NH_4OH添加量的增加，PU复合胶体的Zeta电位绝对值逐渐增大，之后略有下降。当NH_4OH添加量为2 mL时，PU复合胶体的Zeta电位为－54.5 mV，此时PU复合胶体体系具有良好的稳定性，继续增大NH_4OH的添加量并没有对胶体体系的稳定性有提升。而且过量NH_4OH的挥发会影响复合膜的均匀性，也延长了制备PU/PVAm复合膜的干燥过程。综上，NH_4OH的添加量应为2 mL。Fig.3(b)为PU和PU+NH_4OH复合胶体的粒径和Zeta电位图，NH_4OH的添加量为2 mL。可以看出，PU胶体颗粒为纳米级，平均直径为40.8 nm，Zeta电位为－40.4 mV，具有良好的水分散性和稳定性。由于NH_4OH在水中电离产生OH^-，所得PU+NH_4OH复合胶体的Zeta电位降低为－54.5 mV；粒径减小为38.6 nm是因为聚氨酯侧链的—COO^-与NH_4OH电离产生的NH_4^+发生了离子相互作用，体系中—COO^-的含量减少，降低了PU链段之间的排斥力，使得PU聚合物网络缠结更紧密，胶体粒子变小。

2.2 PU/PVAm复合膜的FT-IR分析

如Fig.4所示，曲线a，b和c分别为PU，PVAm和PU/PVAm复合膜的红外光谱曲线。PU的N—H键的伸缩振动峰在3334 cm^{-1}，C—H伸缩峰在2970 cm^{-1}和2867 cm^{-1}，C=O伸缩峰在1708 cm^{-1}，N—H弯曲峰在1542 cm^{-1}，C—H弯曲峰在1458 cm^{-1}和1372 cm^{-1}，C—O伸缩峰在1240 cm^{-1}和1097 cm^{-1}。PU的红外曲线中没有—NCO基团的吸收峰（2260 cm^{-1}），表明异佛尔酮二异氰酸酯中的—NCO基团已经反应完全，部分—NCO基团和PPG-2000中的O—H基团反应形成了PU中的H—N—COO—基团。对于PVAm的红外谱图，1548 cm^{-1}处为N—H平面内弯曲振动峰，

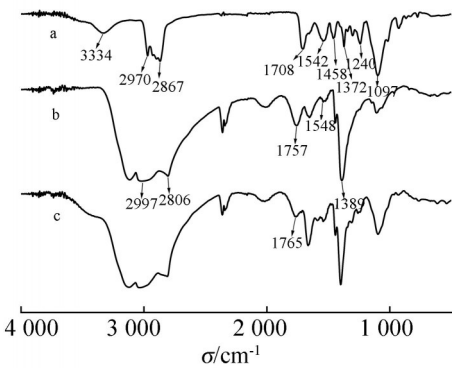


Fig. 4 FT-IR spectra of (a) PU, (b) PVAm and (c) PU/PVAm

1389 cm^{-1}处为C—H键的弯曲振动吸收峰。此外，还存在2997 cm^{-1}和2806 cm^{-1}处的2个宽带，分别对应聚合物链中—CH和—CH_2基团的伸缩振动。PU和PU/PVAm复合膜的红外光谱图相似，表明PVAm掺入PU后只发生了物理相互作用，未发生任何化学反应，没有增加体系的复杂度。同时，PU的C=O伸缩峰在1708 cm^{-1}，PVAm的C=O伸缩峰在1757 cm^{-1}，PU/PVAm复合膜的C=O伸缩峰在1765 cm^{-1}，说明PU和PVAm复合后，PU中的羰基红外峰向高波数移动，这是因为PU中的羧基和PVAm中的胺基发生相互作用，产生了离子键、氢键，使得原本的C=O伸缩

振动变得困难,需要更高的能量来振动。

2.3　PU/PVAm复合膜的力学性能

Fig.5为60% PVAm复合膜拉伸前后的照片,Fig.6展示了不同PVAm质量分数的复合膜的力学性能。通过Fig.6(a)和Fig.6(b)可以看出,60% PVAm复合膜的断裂伸长率为1112.5%,拉伸断裂强度为7.39 MPa,韧性为52.7 MJ/m³,是力学性能最佳的样品。

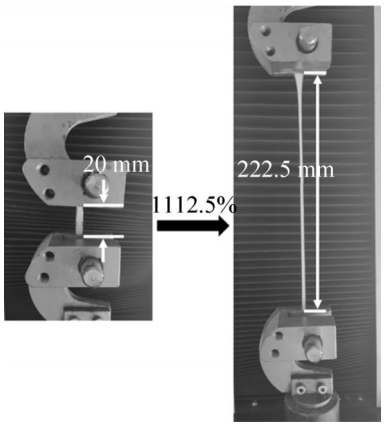


Fig. 5　Photos of the PU/PVAm composite film (PVAm mass fraction of 60%) before and after stretching

由于离子聚集体在体系中作为物理交联点起到提高复合膜力学强度的作用,当PVAm质量分数低于或高于60%时,都无法形成足够多的离子聚集体为复合膜提供足够大的强度。当然,PVAm的引入也影响了体系中的聚合物缠结作用,当PVAm质量分数低于60%时,PVAm长链部分融入PU链段中,中断了PU链段间的缠结,导致复合膜力学强度降低;PVAm作为晶态高聚物占比高于60%时,良好的结晶性导致体系内链段间的缠结作用减少,降低了链段间的流动性,导致复合膜的韧性大幅下降。为了进一步研究PU/PVAm复合膜的黏弹性,对60% PVAm的复合膜进行了250%应变的反复循环拉伸测试,结果如Fig.6(c)所示。在10个加载周期中,观察到拉伸强度和迟滞环的持续下降,因为氢键和离子键会在第1个加载周期中断裂耗散能量,需等待一段时间才能恢复。等待恢复30 min后,复合膜表现出与第1次循环拉伸相似的加载-卸载曲线,表明弹性几乎恢复到初始状态。综上,离子键、氢键和聚合物缠结相互作用使得PU/PVAm复合膜表现出优异的力学性能,在一定比例下大大提高了PVAm的韧性。

水性PU作为线型聚合物,大分子长链在胶体体系中相互缠结,且链段上的亲水基团间可以形成氢键。在拉伸过程中,氢键断裂可以耗散能量,聚合物缠结的解开使PU链段伸展开,这2种物理相互作用确保了PU良好的力学性能。PVAm水溶液添加进PU+NH_4OH胶体后,离子键被引入体系内,—COO^-与—NH_3^+相互作用形成离子聚集体,离子聚集体作为体系内的硬段改变了复合膜的性能。一般来说,2种物质共混后,随着一种物质质量占比的提高,共混物的各项性能会逐渐趋向于该物质。本文中,随着PVAm质量占比的提高,复合膜的断裂伸长应逐渐减小,断裂强度应逐渐增大,然而由于2种聚合物的链段缠结作用与离子聚集体的存在,实际拉伸结果与预期结果并不完全相符。

2.4　PU/PVAm复合膜的热稳定性与热分解

为了研究物理相互作用对复合膜体系热稳定性与热分解温度的影响,将PU,PVAm和PU/PVAm复合膜升温至500 ℃,得到材料的TG和DTG曲线,如Fig.7所示。从Fig.7(a)可以发现,PU在250 ℃时开始发生热分解,在400 ℃时几乎完全分解。PVAm在

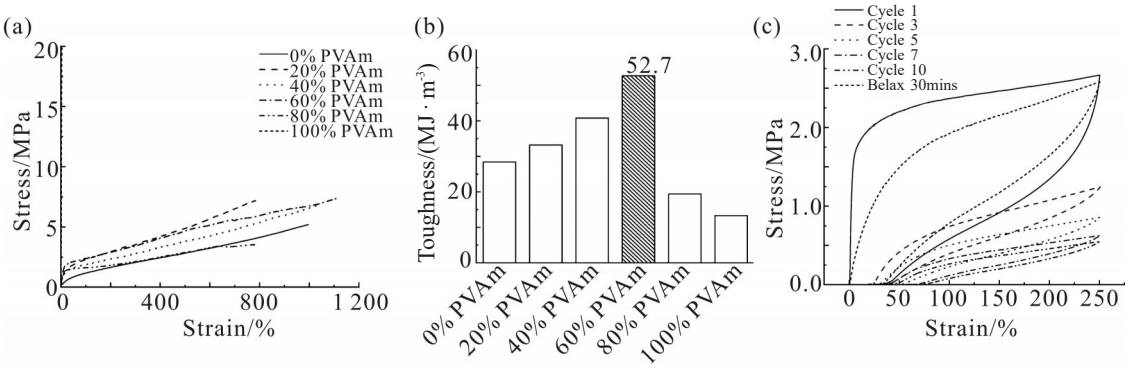


Fig. 6　(a) Stress-strain curves of PU/PVAm composite film with different PVAm mass ratios; (b) toughness histogram of PU/PVAm composite films with different PVAm mass ratio; (c) repeated cyclic stress-strain curves of PU/PVAm composite film (60% PVAm) at 250% strain

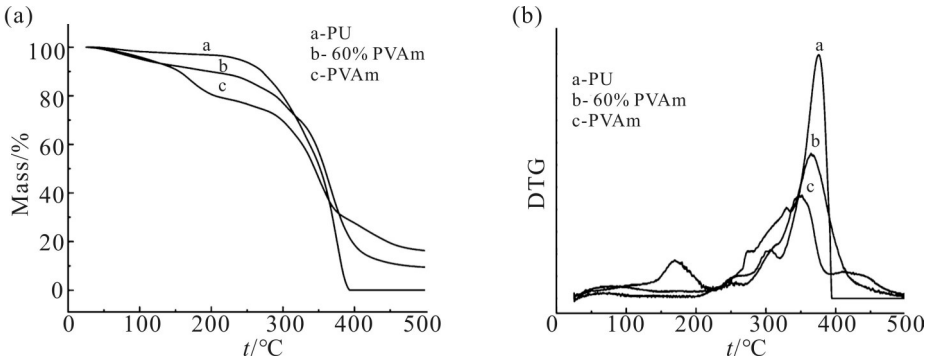


Fig. 7 TG and DTG curves of (a) PU, (b) 60% PVAm and (c) PVAm

温度升至480 ℃后质量趋于稳定，保留约16%的质量残渣。PVAm内部有大量链段规整排列的结晶区，相比PU有更好的热稳定性，热重曲线出现了2个失重台阶，第1次失重是因为升温破坏了结晶区，部分高分子链段发生了裂解炭化；随着温度继续升高链段产生流动性，大部分PVAm发生分解造成了第2次失重。PU/PVAm复合膜在280 ℃左右发生热分解，质量在450 ℃后几乎不变，所剩质量残渣为9%，说明PVAm的添加提高了复合膜的热分解温度和热稳定性。

样品的DTG曲线如Fig.7(b)所示。PVAm的第1个分解速率峰出现在169 ℃，第2个分解速率峰在351 ℃；而复合膜只在364 ℃出现了1个分解速率峰，这是由于PVAm与PU链段发生缠结使PVAm的结晶区变为非晶区，降低了体系整体的结晶度。复合膜在364 ℃有最大热分解速率为$-0.9\%\cdot s^{-1}$，都在PVAm和PU之间，没有产生新的热分解速率峰，分解速率符合2种物质共混后的性质变化规律，说明体系中作为聚合物硬段的离子聚集体没有影响复合膜的热稳定性与热分解性质。

2.5 PU/PVAm复合膜的玻璃化转变温度

PU/PVAm复合膜的DSC测试曲线如Fig.8所示。PU及所有复合膜都在−50 ℃存在一个T_g值，这是PU的软链段引起的，PU的软段和PVAm链段之间相互缠结，在分子水平是可混溶的。PVAm通过与PU羧酸根离子的强离子相互作用融入PU硬段，PU硬段部分使PU和复合膜在82 ℃左右出现1个吸热峰（即第2个玻璃化转变温度），且不随PVAm的占比而改变。PVAm作为高度结晶的聚合物，内部存在大量结晶区，提供了61 ℃的结晶熔融温度。PU/PVAm复合膜相比PVAm，结晶熔融峰的强度有所降低，这是由于复合膜内部的离子相互作用产生的离子聚集体破坏了部分结晶区域。综上，体系中的离子聚集体一定程度上改变了复合膜的玻璃化转变温度，聚合物缠结相互作用使得PU的软硬段与PVAm长链混溶效果良好。低的玻璃化转变温度使高分子链段具有良好的流动性，确保施胶的均匀；高的玻璃化转变温度证明体系内硬段（PU硬段和离子聚集体）的存在，硬段部分提升了复合膜的韧性，也是复合胶体施胶后可以增强纸张的原因。

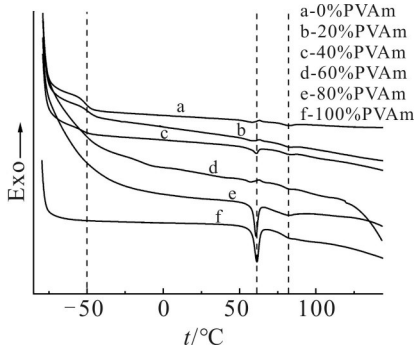


Fig. 8 DSC curves of PU/PVAm composite film with different PVAm mass ratios

2.6 PU/PVAm胶体复合纤维素纤维材料的力学性能

为了表征表面施胶对阔叶木纸张力学性能的影响，使用PU胶体和PVAm质量分数为60%的PU/PVAm复合胶体对纸张进行表面施胶，测试得到施胶后纸张的抗张指数和撕裂指数如Fig.9所示。从测试结果可以看出，表面施胶显著提升了纸张的力学性能，且PU/PVAm复合胶体施胶比单独使用PU

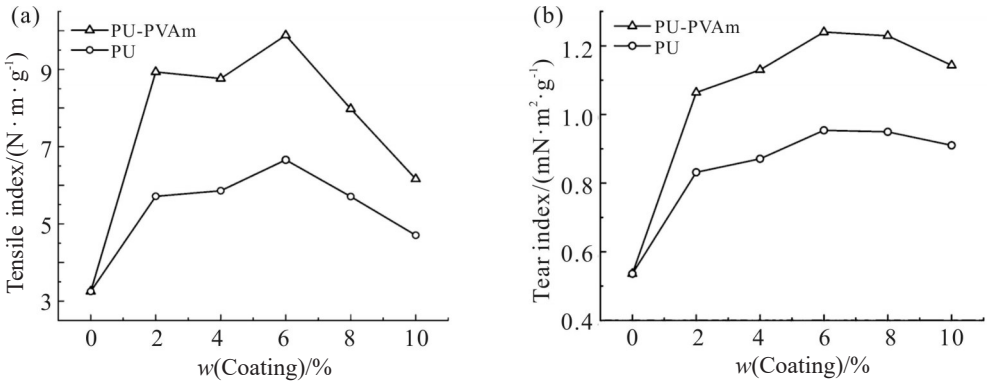


Fig. 9 Mechanical properties of paper after sizing PU colloid and 60% PVAm composite colloid: (a) tensile index; (b) tear index

胶体施胶的效果更好。Fig.9中抗张指数(Fig.9(a))和撕裂指数(Fig.9(b))均随着施胶量的提高而迅速增大,在施胶量为6%时达到最大值,之后随施胶量的提高而略有减小。PU/PVAm复合胶体在用量为6%时纸张的最大抗张指数和撕裂指数分别为9.881 N·m/g和1.24 mN·m²/g,而PU胶体在相同施胶量时的纸张只有6.658 N·m/g的抗张指数和0.954 mN·m²/g的撕裂指数。在施胶量较少时,表面施胶工艺使施胶剂能够均匀分散在纸张表面,与纤维表面的羟基形成氢键并加强纤维间的作用力,干燥后在纸张表面形成一层胶膜,极大提高了纸张的抗张强度与撕裂强度;但施胶量超过6%时,施胶剂干燥时逐渐形成胶膜使纸张纤维倾向于团聚在一起,导致成纸匀度降低,间接降低了纸张的力学性能。单独使用PU胶体作为表面施胶剂时,PU分子链段上丰富的氨基甲酸酯键(—NHCOO—)可与纤维表面羟基形成氢键结合,干燥后形成稳定的胶膜。然而纤维素纤维表面带负电,施胶时需加入阳离子聚电解质以降低纤维表面的负电,通过静电引力使施胶剂更易吸附。复合胶体中PVAm的加入影响了PU与纤维素纤维的相互作用,PVAm的侧链上有丰富的伯胺官能团,在复合胶体体系中电离产生的NH_3^+使施胶剂均匀留着在纤维表面并形成力学性能优异的胶膜,提高了纸张的力学性能,同时复合胶体内部的链段缠结及离子聚集体作为物理交联点在纸张干燥后也在一定程度上起到纸张增强的作用。

3　结论

本文通过物理共混制备了PU/PVAm复合胶体,分析了复合胶体的成膜性能和对纤维素纤维材料的增强作用。结果表明,当PVAm质量分数为60%时,复合膜的断裂伸长率为1112.5%,拉伸断裂强度为7.39 MPa,韧性为52.7 MJ/m³,该复合膜循环拉伸恢复30 min后表现出与第1次循环拉伸相似的加载-卸载曲线。热学性能测试发现复合膜在280~450 ℃范围发生热分解,说明PVAm的添加提高了复合膜的热稳定性;DSC分析得到复合膜的多个玻璃化转变温度,保证了高分子链段的流动性,也在干燥后赋予复合膜良好的韧性;将复合胶体应用于纤维素纤维材料领域中的阔叶木纸张增强后,发现在较小用量时对阔叶木纸张的力学性能有较大增强作用,在6%用量时最大抗张和撕裂指数分别为9.881 N·m/g和1.24 mN·m²/g。该结论对于聚氨酯复合胶体在纤维素纤维材料中的应用具有重要意义。

参考文献:

[1] 宋成, 薛国新. 阔叶木浆对工业滤纸原纸透气度和孔径的影响[J]. 中华纸业, 2017, 38(16): 50-53.
Song C, Xue G X. Effect of hardwood pulp on air permeability and pore size of industrial filter paper[J]. China Pulp & Paper Industry, 2017, 38(16): 50-53.

[2] 张永鑫, 字建祥, 李冬雪, 等. 几种阔叶木浆在卷烟纸生产中的应用研究[J]. 中国造纸, 2020, 39(11): 78-82.
Zhang Y X, Zi J X, Li D X, *et al*. Research on application of several hardwood pulp in cigarette paper production[J]. China Pulp & Paper, 2020, 39(11): 78-82.

[3] Pirralho M, Flores D, Sousa V B, *et al*. Evaluation on paper making potential of nine Eucalyptus species based on wood

anatomical features[J]. Industrial Crops and Products, 2014, 54: 327-334.

[4] 徐振, 由久浩, 沈逍安, 等. 阔叶木浆/间位芳纶沉析纤维复合纸的制备及其性能研究[J]. 中国造纸, 2021, 40(8): 20-26.
Xu Z, You J H, Shen X A, *et al*. Preparation and properties of hardwood pulp/meta-aramid precipitation fiber composite paper [J]. China Pulp & Paper, 2021, 40(8): 20-26.

[5] Bhardwaj S, Bhardwaj N K, Negi Y S. Cleaner approach for improving the papermaking from agro and hardwood blended pulps using biopolymers[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 213: 134-142.

[6] 段望望, 李小瑞, 沈一丁. 交联型水溶性聚酯的制备及表面施胶作用[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(8): 67-75.
Duan W W, Li X R, Shen Y D. Preparation and surface sizing of cross-linked water-soluble polyester[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(8): 67-75.

[7] 李文. 松香基有机硅-聚氨酯高分散施胶剂的制备及其应用[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2016.
Li W. Preparation and application of water-dispersed polysiloxane-polyurethane rosin sizing[D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2016.

[8] Liu J, Jin S S, Qi Y P, *et al*. Preparation and application of polyurethane coating material based on epoxycyclohexane-epoxychloropropane protective for paper[J]. Coatings, 2021, 11 (8): 1005.

[9] Jin S, Qi Y, Shen Y, *et al*. A transparent polyurethane based on nanosilica in reinforcing papers[J]. Nordic Pulp & Paper Research Journal, 2021, 36: 82-90.

[10] 宋远波, 李小瑞, 肖元相, 等. 封端型阳离子水性聚氨酯纸张增强剂的制备与应用[J]. 纸和造纸, 2012, 31(5): 38-42.
Song Y B, Li X R, Xiao Y X, *et al*. Preparation and application of end sealing cationic waterborne polyurethane paper reinforcing agent[J]. Paper and Paper Making, 2012, 31(5): 38-42.

[11] Guo Y H, Li S C, Wang G S. Properties and application of waterborne polyurethane/starch composite surface sizing agent [J]. Advanced Materials Research, 2011, 317-319: 15-18.

[12] Liu Y, Shen Y, Li X, *et al*. Polyvinyl alcohol-waterborne blocked-based polyurethane composite surface sizing agents for enhancing mechanical performance of specialty paper[J]. European Polymer Journal, 2021, 160: 110736.

[13] 朱科. 水性聚氨酯乳液制备及其对特种纸的增强作用研究[D]. 西安:陕西科技大学, 2014.
Zhu K. Preparation and research of waterborne polyurethane and its enchance of special paper[D]. Xi 'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2014.

[14] Seo J H, Lee K S, Lee T J, *et al*. Selective addition of C-PVAm to improve dry strength of TMP mixed tissue paper[J]. Nordic Pulp & Paper Research Journal, 2021, 36: 75-81.

[15] Sjöstrand B, Brolinson A. Addition of polyvinylamine in chemi-thermomechanical pulp and kraft pulp and the effects on dewatering, strength, and air permeance[J]. Bioresources, 2022, 17: 4098-4115.

[16] Feng X, Pelton R, Leduc M. Mechanical properties of polyelectrolyte complex films based on polyvinylamine and carboxymethyl cellulose[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45: 6665-6671.

[17] Si P X, Yu L, Zhao B X. Poly methacrylic acid sodium salt (PMANa)/polyurethane (PU) latex-polyelectrolyte colloid systems enabling one-pot fabrication of nonperiodic structured mechanoresponsive smart windows[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12: 27607-27613.

Application of Polyurethane/Polyvinylamine Composite Colloid in Cellulose Fiber Materials

Bowen Zhu[1], Yun Wu[1], Zhu Long[1], Pengxiang Si[1], Dan Zhang[1,2]

(*1. The Key Laboratory of Ecological Textiles of Ministry of Education, School of Textile Science and Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Hangzhou Tomato Environmental Protection Technology Co., LTD., Hangzhou 311599, China*)

ABSTRACT: Polyurethane/polyvinylamine (PU/PVAm) composite colloids were prepared by physically blending synthesized waterborne polyurethane with polyvinylamine. The aim of this research was to investigate the effects of colloid preparation conditions on film- forming properties and their potential applications in cellulose fiber materials. The results reveal that when the mass fraction of polyvinylamine is 60% , the resulting colloidal composite film exhibits an elongation at break of 1112.5% , a tensile breaking strength of 7.39 MPa, and a toughness of 52.7 MJ/m^3. Furthermore, the composite colloid was employed as surface sizing agent for paper preparation. It is observed that the handsheets with a sizing amount of 6% show a significant improvement in the tensile index and tear index, with increases of 204% and 131%, respectively, compared to the original paper. This research holds significance for the preparation and application of polyurethane-based composite colloids.

Keywords: polyurethane; polyvinylamine; composite colloid; surface sizing agent