

• 表面施胶剂 •

阴离子自交联苯丙乳液的成膜抗水性能研究



作者简介: 樊慧明先生, 高级工程师; 主要研究方向: 现代造纸技术、造纸化学品及造纸关键设备。

樊慧明 张成 刘建安 孟凡娜

(华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 华南理工大学造纸与污染控制国家工程研究中心, 广东广州, 510640)

摘要: 以苯乙烯 (St)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 为硬性单体, 丙烯酸丁酯 (BA) 为软性单体, N-羟基甲基丙烯酸酰胺 (N-MA) 为自交联单体, 以丙烯酸 (AA)、 α -甲基丙烯酸 (MAA) 作为功能单体, 采用预乳化种子乳液聚合法合成了稳定的自交联苯丙乳液。考察了苯乙烯用量、乳化剂用量、自交联单体用量及功能单体用量对乳液涂膜吸水率的影响, 结果发现, 稳定自交联苯丙乳液的适宜合成条件为软硬单体质量比 $m_{BA}:(m_{St} + m_{MMA})$ 为 0.9 ~ 1.1, St 用量在 25% ~ 27%, 乳化剂用量为 1.5% ~ 2.5%, 阴离子和非离子乳化剂配比为 1:1, N-MA 用量为 2.5%, AA 和 MAA 用量均为 0.5%, 此条件下合成乳液的转化率达到 95% 以上, 涂膜抗水性好, 膜平滑、透明且无气泡, 可见该自交联苯丙乳液有着较优异的稳定性、成膜性和涂膜抗水性。

关键词: 苯丙乳液; 涂膜吸水率; 平均粒径; 抗水性; 成膜性

中图分类号: TS727+.5

文献标识码: A

文章编号: 0254-508X(2012)08-0008-05

Study on Water Resistance Performance of the Film Formed by Anionic Self-crosslinking Styrene-acrylate Copolymer

FAN Hui-ming ZHANG Cheng* LIU Jian-an MENG Fan-na

(State Key Lab of Pulp and Paper Engineering, National Engineering Research Center of Papermaking and Pollution Control, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong Province, 510640)

(* E-mail: zhangcheng890421@sina.com)

Abstract: Using styrene (St) and methyl methacrylate (MMA) as the hard monomers, butyl acrylate (BA) as the soft monomer, N-hydroxyl methylacrylic acid amide (N-MA) as self-crosslinkable monomer, acrylic acid (AA) and α -methacrylic acid (MAA) as functional monomers, stable self-crosslinking styrene-acrylate copolymer emulsion was prepared by the pre-emulsified seeded emulsion polymerization method. The effect of dosages of styrene, emulsifier, self-crosslinkable monomer and functional monomers on the bibulous rate of the film formed by the emulsion was studied. The experiment results indicated that when the monomer mass ratio (BA)/(St + MMA) was 0.9 ~ 1.1, dosage of St was 25% ~ 27%, dosage of emulsifier was 1.5% ~ 2.5%, proportion of anion and nonionic emulsifier was 1:1, dosage of N-MA was 2.5%, both dosages of AA and MAA were 0.5%, the conversion rate was over 95%, and the film was smooth, transparent and no bubbles.

Key words: styrene-acrylate; copolymer emulsion; film bibulous rate; mean grain size; water-resistance performance; film-forming performance

在造纸生产中, 随着造纸企业白水封闭循环程度的提高, 纸机生产系统内的阴离子垃圾大量增加, 加之大量滋生的各种微生物与纸浆纤维形成絮聚腐浆团, 除一小部分附着在管道上外, 大部分被带入纸机系统, 严重影响了纸机的正常生产。因此, 要想减轻对生产系统的污染, 就要想办法减少生产系统内造纸化学品的添加量。目前国内外大多数造纸企业为了有效解决这一问题, 采用表面施胶代替浆内施胶。此方法是减少生产系统污染、提高产品质量、降低生产成

本的有效途径^[1]。

阴离子苯丙乳液广泛应用于造纸表面施胶中, 苯丙乳液具有优良的化学稳定性, 对颜料、填料具有较高承载力, 并有干燥快、流平性及耐水性良好等优点^[2]。但是, 苯丙乳液存在成膜温度高、胶膜硬度低、耐水性差及易发泡等缺点^[3]。针对苯丙乳液应

收稿日期: 2012-05-06(修改稿)

基金项目: 广东省科技计划项目 (2011B010300015)。

用于表面施胶剂存在的问题,改进聚合工艺、增加高抗水性单体苯乙烯的用量、引入适当的自交联体系可以提高聚合物的内聚强度、引入少量功能性单体、采用阴离子与非离子乳化剂复配,以提高乳液涂膜抗水性、改善成膜性能、提高干燥速度。目的是合成稳定性高、抗水性高、成膜性好、粒径小、黏度适宜的苯丙乳液,用作表面施胶剂,有良好的抗水性并可以提高纸张的其他物理性能。在乳液聚合过程中,乳液的粒径和涂膜吸水率是乳液成膜抗水性能的重要指标。乳胶粒直径越小、分布越窄,乳液的表面张力越低,成膜流平性越好,对底材具有良好的渗透性和润湿性,附着力越强。乳液涂膜的吸水率越低,涂布后的产品耐水性越强,表面施胶后纸张的抗水性越好。

1 实验

1.1 主要原料及预处理

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、苯乙烯(St)、丙烯酸丁酯(BA)均为分析纯,使用前用5%氢氧化钠溶液及蒸馏水除去阻聚剂;N-羟甲基丙烯酸酰胺(N-MA),分析纯;壬基酚聚氧乙烯醚(OP-10),化学纯;十二烷基硫酸钠(SDS),分析纯;过硫酸钾(KPS),分析纯,重结晶后置于干燥器中备用;丙烯酸(AA), α -甲基丙烯酸(MAA)均为分析纯,用前用碱液洗去阻聚剂。

1.2 自交联苯丙乳液的制备

向反应器中加入一定量的去离子水、SDS和OP-10,再依次加入一定量的N-MA、BA、MMA、St、AA和MAA混合物,进行预乳化得到预乳液;将一定量的KPS用去离子水溶解,得到引发剂水溶液;向四口烧瓶中加入去离子水、乳化剂、碳酸氢钠和引发剂(占引发剂总用量的1/3)水溶液搅拌均匀得到底料;升温至78~82℃,加入质量分数为5%~12%的预乳液,经反应形成种子乳液,稳定20~30 min,在一定的搅拌速率下,然后开始同时连续滴加剩余预乳液及剩余的引发剂水溶液,加料时间控制在4.0~4.5 h;升温至85~90℃保温1~2 h后,降温至40℃左右,用100目滤布过滤出料,用氨水调节pH值至7左右,得到泛蓝光的乳白色乳液,即自交联苯丙乳液。

1.3 性能测定

1.3.1 涂膜吸水率

涂膜的耐水性用涂膜吸水率表征,吸水率越高,耐水性越差。

取适量的乳液倾倒在聚四氟乙烯板上,在室温下

自然风干,形成致密的膜,可参照GB 1727—1992进行。将乳液制成约1 mm厚的膜,自然干燥1星期后,切割成宽为1 cm、长为3 cm的胶膜浸泡在蒸馏水中24 h,取出后用滤纸吸去胶膜表面的水分,按照式(1)计算胶膜吸水率。

$$A = \frac{m_{后} - m_{前}}{m_{前}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, A 为胶膜吸水率; $m_{后}$ 为浸泡后胶膜质量; $m_{前}$ 为浸泡前胶膜质量。

1.3.2 平均粒径

平均粒径的测定采用美国TA公司生产的粒度分析仪(取微量乳液稀释至透明并在室温条件下检测)。

2 结果与讨论

2.1 软硬单体质量比对乳液涂膜抗水性能的影响

2.1.1 软硬单体质量比对涂膜吸水率的影响

选用BA作为软性单体,能提高聚合物的成膜性和黏附性,使乳胶膜具有一定的弹性和柔韧性,提高聚合物成膜的柔韧性和延展性;选用St和MMA作为硬性单体,能赋予聚合物较高的强度和硬度,使乳胶膜具有一定的硬度,提高聚合物的内聚力及其在纸张表面的附着力。当配方中软性单体占的比例大时,形成的乳胶膜变软、发黏,强度性能下降;硬性单体用量过大,乳液发生龟裂,不能形成均一、透明的膜^[4-5]。

实验中乳化剂、自交联单体、功能单体和引发剂的用量均相对软硬单体总质量。固定乳化剂用量为2%(SDS与OP-10用量均为1%),功能单体用量为2%(AA和MAA用量均为1%),自交联单体N-MA用量为2%,引发剂用量为0.5%,考察软硬单体质量比对涂膜吸水率的影响,结果见图1。

由图1可见,随着 $m_{BA}:(m_{St} + m_{MMA})$ 增大,涂膜吸水率略微降低后增大,涂膜抗水性较好时的软硬

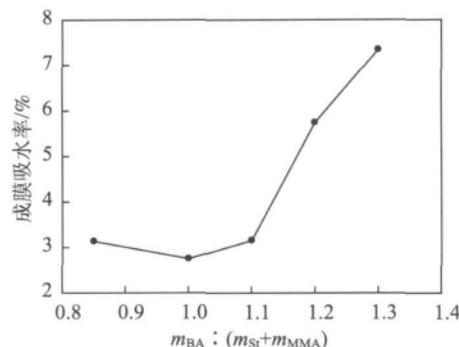


图1 软硬单体质量比对涂膜吸水率的影响

单体质量比范围为 0.9 ~ 1.1。

2.1.2 St 用量对乳液涂膜吸水率的影响

通过分析软硬单体质量比对涂膜吸水率的影响，固定软、硬单体质量比 $m_{BA}:(m_{St} + m_{MMA})$ 为 1，且其他用量不变，考察 St 用量对乳液平均粒径和涂膜吸水率的影响，结果见图 2。

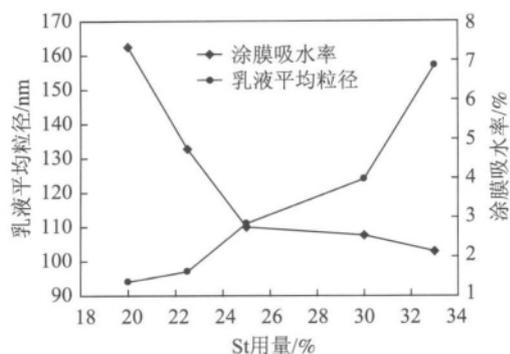


图 2 St 用量对乳液平均粒径和涂膜吸水率的影响

由图 2 可见，随着 St 用量的增加，乳液的平均粒径增大，但是刚开始增大的幅度不大。固定软硬单体质量比时，St 用量增加意味着 MMA 用量减少，由于 St 在水中的溶解度很小，水相成核的几率减小，乳胶粒数目减小，乳液的粒径增大。大量的 St 参与共聚反应时降低了共聚物的水溶性，此时需要较多的乳化剂稳定乳胶粒，相当于降低了乳化剂的乳化效率，所以在一定量乳化剂的条件下，生成的乳胶粒的数目下降从而粒径增大。

因为 St 水溶性远小于 MMA，St 用量增加使涂膜吸水率下降，抗水性增强，但是 St 用量过大会造成乳液成膜性降低。通过实验还观察到，St 用量过大还会影响涂膜的透明度。

综合上述分析，St 用量在 25% ~ 27%，乳液的平均粒径和涂膜吸水率均较小。

2.2 乳化剂对乳液涂膜抗水性能的影响

乳化剂是乳液聚合体系的重要组成部分之一。它虽然不直接参与反应，但是在其他条件一定时，乳化剂种类和用量不仅关系到形成胶束的多少，还直接影响到引发速率和链增长速率，从而会影响乳液黏度、乳胶粒大小与分布、聚合物乳液稳定性和分子质量等。适量的乳化剂能够在乳胶粒表面吸附产生静电和立体稳定作用从而保证乳液体系的稳定。

本实验选择阴离子乳化剂 SDS 与非离子乳化剂 OP-40 复配使用，阴离子乳化剂吸附在聚合物颗粒表面并电离形成表面负电层，这种带负电荷的聚合物粒子又通过吸引体系中的阳离子构成双电层，提高乳液的稳定性；而非离子乳化剂被吸附在颗粒表面形成弹

性界面膜，能够阻止胶粒的聚沉。在乳液聚合过程中，阴离子乳化剂通常能够提高聚合物乳液的机械稳定性，而非离子乳化剂能够提高乳液的化学稳定性^[4-6]。

2.2.1 乳化剂用量对涂膜吸水率的影响

固定软硬单体质量比为 1，St 用量为 26%，功能单体用量为 2%（AA 和 MAA 用量均为 1%），自交联单体 N-MA 用量为 2%，引发剂用量为 0.5%，阳离子与非离子乳化剂用量比为 1:1，考察乳化剂用量对涂膜吸水率的影响，结果见图 3。

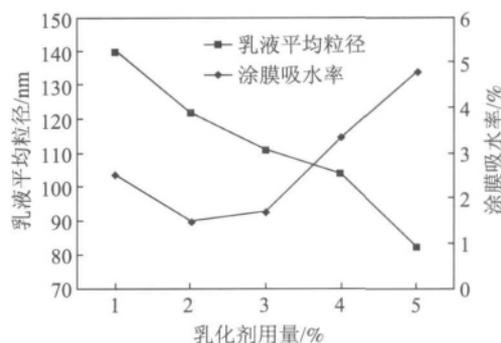


图 3 乳化剂用量对乳液平均粒径及涂膜吸水率的影响

由图 3 可见，随着乳化剂用量的增加，乳液平均粒径减小。涂膜吸水率随着乳化剂用量增加先减小后增大。这是因为当乳化剂用量较低时，增加乳化剂用量，使乳液的粒径减小，有利于粒子变形成膜，且形成的膜致密，涂膜吸水率降低；当乳化剂用量过高时，大量亲水性乳化剂的存在导致乳胶膜亲水性增加，乳液涂膜抗水性大大降低，而且乳液黏度增大影响涂膜的平滑性。综上所述，乳化剂用量在 1.5% ~ 2.5% 之间时乳液的涂膜抗水性较高。

2.2.2 阴离子及非离子乳化剂质量比对涂膜吸水率的影响

在保证聚合过程稳定性的前提条件下，其他用量不变，考察阴离子及非离子乳化剂质量比对涂膜吸水率的影响，结果见图 4。

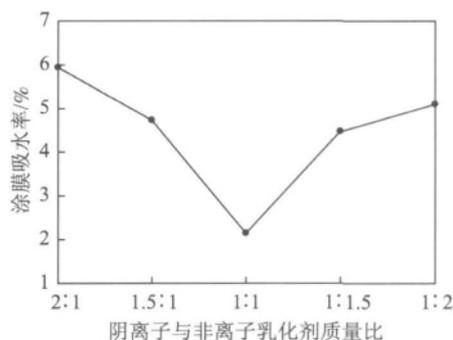


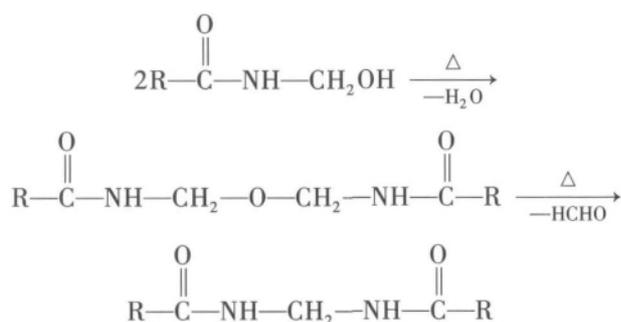
图 4 阴离子及非离子乳化剂质量比对涂膜吸水率的影响

由图 4 可知，阴离子和非离子乳化剂质量比对乳

液的涂膜吸水率影响较大,存在最佳质量比 1:1 使得涂膜吸水率最低。

2.3 自交联单体对乳液涂膜抗水性能的影响

将 N-MA 加入到苯丙乳液聚合体系中可以有效提高苯丙乳液的涂膜抗水性。N-MA 中的羟基和酰胺基在一定的条件下与苯丙乳液聚合体系中存在大量的—COOR、—OH、—COOH 基团发生反应,生成疏水性的化学键; N-MA 的交联机理^[5 7-9]为:



分子链上的两个羟甲基在受热干燥的过程中,先进行分子间脱水形成醚,继续受热,分子脱甲醛形成亚甲基。经过交联改性,可使原有的具有线性结构的乳液干燥成膜后得到交联网络结构,提高膜的致密性,改善乳液的涂膜抗水性。

固定软硬单体质量比为 1, St 用量为 26%, 乳化剂 SDS 与 OP-10 用量均为 1.25%, 功能单体 AA 和 MAA 用量均为 1%, 引发剂用量为 0.5%, 考察自交联单体用量对涂膜吸水率的影响,结果见图 5。由图 5 可见,刚开始加入 N-MA 时,乳液的涂膜抗水性改善明显,但随着 N-MA 用量增加涂膜吸水率反而上升。因为随着 N-MA 用量增加,乳液黏度过大,使固化时间延长导致涂膜干燥时间延长。在相同的涂膜干燥条件下,黏度大的样品可能会未干燥完全;再者涂层的交联密度太大,会导致涂膜脆性增加,抗水性降低。综上所述,当 N-MA 用量为 2.5% 时,保证乳液其他性能优异的前提下,乳液的涂膜抗水性最好。

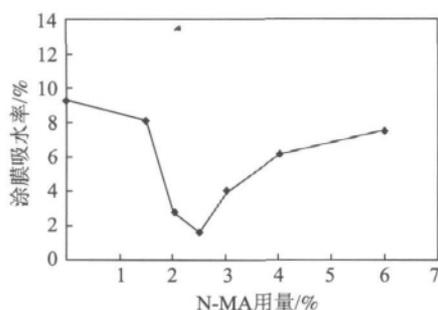


图 5 N-MA 用量对涂膜吸水率的影响

2.4 功能单体对涂膜吸水率的影响

在聚合反应体系中加入少量含有羧基、羟基等的功能单体,会提高活性基团在乳液粒子表面或附近分布的几率,从而提高聚合物乳液的交联度、稳定性和抗水性。本实验采用 AA 和 MAA 作为功能单体,因为 AA 和 MAA 既溶于水相,又溶于油相,可以使竞聚率相差较大的单体更容易进行共聚反应从而提高单体的转化率,有效地抑制凝胶的产生;当聚合结束时,AA 和 MAA 中的羧基大量集中在乳液表面,使得乳胶粒子间以及乳胶粒子与水分子之间形成大量的氢键,增加了分子间作用力,增强了乳液的贮存稳定性;此外,AA 和 MAA 具有碱增稠作用,乳胶粒表面的一COOH 在中和时会解离成一COO⁻,使分子链间的斥力增大,黏滞阻力增加,从而乳液的黏度增大^[9-13]。

固定软硬单体质量比为 1, St 用量为 26%, 乳化剂 SDS 与 OP-10 用量均为 1.25%, 自交联单体 N-MA 用量为 2.5%, 引发剂用量为 0.5%, 考察功能单体用量对涂膜吸水率的影响,结果见表 1。

表 1 功能单体用量对涂膜吸水率的影响

AA 用量 /%	MAA 用量 /%	转化率 /%	涂膜吸 水率/%	成膜性
3.0	0	89.97	6.93	膜透明、中间夹杂大量气泡
2.0	0	94.51	2.46	膜透明、中间夹杂少量气泡
1.5	0	91.95	1.51	膜透明、光亮、中间夹杂少量气泡
1.0	0	92.65	0.67	膜透明、光亮
0.5	0.5	95.18	0.78	膜平滑,透明、光亮
0	1.0	95.77	1.22	膜透明、光亮

由表 1 可知,当功能单体用量 AA 和 MAA 均为 0.5% 时,涂膜吸水率较低,为 0.78%;成膜性好,膜平滑,透明度、光亮度高;转化率高,为 95.18%。功能单体用量过大时,其分子结构中强亲水性基团—OH 和—COOH 使得乳液的涂膜抗水性降低。

3 结论

以苯乙烯 (St)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 为硬性单体,丙烯酸丁酯 (BA) 为软性单体, N-羟基甲基丙烯酸酰胺 (N-MA) 为自交联单体,丙烯酸 (AA)、 α -甲基丙烯酸 (MAA) 为功能单体,采用预乳化种子乳液聚合法合成自交联苯丙乳液。

3.1 当软硬单体质量比为 0.9~1.1 时,乳液能够形成性能优异的乳胶膜,乳液的抗水性较高,黏度适

宜,且其中 St 用量为 25% ~ 27% (对软硬单体总质量,下同)时,乳液的涂膜抗水性最好。

3.2 乳化剂用量在 2.5% 时,乳液的涂膜抗水性好,稳定性高;阴离子和非离子乳化剂最佳配比在 1:1 时,涂膜吸水率最低。

3.3 自交联单体 N-MA 用量在 1.5% ~ 2.5% 时,乳液稳定性较好且黏度适宜,当 N-MA 用量在 2.5% 时,乳液的涂膜抗水性最好;功能单体 AA 和 MAA 用量均为 0.5% 时,乳液的涂膜抗水性较好。

3.4 通过上述优化条件,合成的乳液转化率达到 95% 以上,涂膜抗水性好,乳液黏度适宜且稳定性好。

参 考 文 献

- [1] 石 龙,张 莉,雷天斌. 表面施胶剂代替浆内施胶的应用实践[J]. 造纸化学品,2009,21(3): 22.
- [2] 陈 琨,辛秀兰. 印刷用苯丙乳液研究进展[J]. 中国涂料,2009,24(1): 28.
- [3] 余远斌,张燕慧. 苯丙乳液研究进展[J]. 化工进展,1996(2): 36.
- [4] 曹同玉,刘庆普,胡金生. 聚合物乳液合成原理性能及应用[M]. 北京: 化学工业出版社,2007.

- [5] 张心亚,涂伟萍,杨卓如,等. 乳液聚合中乳化剂对聚合物乳液稳定性的影响[J]. 粘接,2002(3): 16.
- [6] Saija L M. Waterproofing of portland cement mortars with a specially designed polyacrylic[J]. Cement and Concrete Research,1995,25(3): 503.
- [7] 李 翻,沈一丁,费桂强,等. 自交联苯丙乳液的无皂聚合及其结构与表面施胶性能[J]. 中国造纸学报,2009,24(1): 100.
- [8] Warson H, Finch C A. Applications of Synthetic Resin Latices: Fundamental chemistry of latices and applications in adhesives[M]. John Wiley & Sons Inc,2001.
- [9] 樊慧明,孟凡娜,刘建安,等. Minitab 软件在苯丙乳液表面施胶剂合成中的应用[J]. 中国造纸,2011,30(8): 22.
- [10] 樊慧明,孟凡娜,刘建安. 高固含量、自交联型苯丙乳液表面施胶剂的细乳液聚合法, CN: 201110116559.7[P]. 2011.
- [11] Aramendia E, Barandiaran M J, Grade J, et al. Improving water sensitivity in acrylic films using surfmers[J]. Langmuir,2005,21(4): 1428.
- [12] 刘佳维,徐建峰. 功能性单体对苯丙乳液在汽车工业滤纸中的应用效果[J]. 中国造纸,2011,30(2): 11.
- [13] 樊慧明,马雅琦,刘建安. 分子质量调节剂对苯丙微乳液性能的影响[J]. 中国造纸,2010,29(4): 31. CPP

(责任编辑: 郭彩云)

· 消息 ·

美卓成功举办 2012 年技术服务研讨会

2012 年 5 月中旬和 6 月初,一场主题为“全方位、全天候服务助力客户可持续发展”的美卓技术服务研讨会在长沙和泰安分两次举办,共有来自 43 个纸厂的近 170 名客户分别参加了长沙和泰安的技术服务研讨会。

研讨会上,美卓专家介绍的美卓易耗品库存管理方案是一个助力客户可持续发展的有效案例,简单地说就是将美卓的易耗品仓库挪到客户的纸机附近,保证客户能在第一时间得到合适易耗品,避免停机损失,同时降低了资金占用率。会上介绍的新型刮刀 ValDual,借助于其独特的外形设计和最新的材料技术应用,可以替代空气刮刀,提高脱水效果的同时减少压缩空气的消耗,降低了生产成本。

综合世界领先的机械、自动化、工艺流程和维修技术,并借助于长期广泛的经验,美卓为客户量身定做辊子服务年度协议。专业的辊子服务确保现有辊子充分发挥潜能,避免非计划停机,延长辊子服务周期,减少长期的辊子维护成本,帮助客户实现高产值和低成本运行。另外,研讨会上还介绍了最新的 BlackBelt 靴套,该产品不仅仅适用于美卓的机器,在国内已多次装载在其他供应商的纸机上。

在长沙研讨会上,来自岳阳纸业的杨振宇先生介绍了岳阳纸业和美卓协作发展共创辉煌的合作之路。从 2003 年岳阳纸业 8 号机的开机至今,岳阳纸业在使用美卓的 WinBelt-M 复卷机的过程中,在培养了自己优秀的复卷机操作与维护人员的同时,也积极利用美卓为其提供长期的专业化、系统化的预防性维修维护和定期检测调整工作。同时,岳阳纸业和美卓签订的年度合作服务协议,也为岳阳纸业节约了很多水、电和汽的消耗。

“美卓和我们一起在复卷机上投入了时间与精力,使得我们的复卷机达到现在的这种效率和产能。它在目前美卓中国所提供的复卷机中保持运行效率第一、成品率第一、保持设计车速运行时间第一。这与我们同美卓公司的密切合作是分不开的。”杨振宇先生总结道。

长沙及泰安的研讨会均得到了客户们的积极参与,与会嘉宾们对节能、降低成本和能耗的产品以及美卓的维修服务协议包非常感兴趣。总的来说,客户们都比较认可美卓的技术服务研讨会,希望以后能多些机会了解和学习美卓的新技术新产品,能多和美卓的专家们一起探讨日常工作中遇到的问题。