

反相乳液聚合制备含氟淀粉纸张施胶剂的研究

吴瑞平, 樊永明, 马瑞杰

(北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083)

摘要: 采用反相乳液聚合, 以过硫酸铵为引发剂、全氟烷基乙氧基醚醇(S200)为乳化剂, 选用阳离子木薯淀粉基材与含氟单体(甲基丙烯酸十二氟庚酯)进行了接枝共聚, 制备了含氟淀粉施胶剂, 研究了反应条件对接枝共聚产品性能的影响。最佳合成工艺参数为: 引发剂浓度为 95.23 mmol/L, 单体与淀粉配比为 2:2.5, 反应温度为 45℃, 反应时间为 4 h。最佳条件下制得的聚合物接枝率为 83.52%, 接枝效率为 85.57%, 转化率为 87.89%。

关键词: 木薯淀粉; 反相乳液聚合; 含氟单体; 施胶剂

中图分类号: TQ432

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)06-0052-02

Preparation of fluorine-containing starch paper sizing agent by inverse emulsion polymerization

WU Rui-ping, FAN Yong-ming, MA Rui-jie

(Institute of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: A fluorine-containing starch paper-sizing agent is prepared from cationic tapioca starch substrate and a fluorine-containing monomer with ammonium sulfite as initiator and S200 as emulsifier through inverse emulsion copolymerization. The influences of synthetic conditions on the graft copolymer are studied. The optimal conditions of preparation are obtained as follows: 95.23 mmol/L of the initiator, 2:2.5 of the rate of F-containing monomer to starch, 45℃ of reaction temperature, 4 hours of reaction time. Under above optimal conditions the grafting percentage can be 83.52%, with a grafting efficiency of 85.57% and monomers conversion ratio of 87.89%.

Key words: tapioca starch; inverse emulsion copolymerization; fluorine-containing monomer; sizing agent

淀粉与甲基丙烯酸十二氟庚酯($C_{11}H_8O_2F_{12}$)等单体的接枝共聚物是 20 世纪 60 年代后开发的一种重要的改性淀粉品种^[1-5]。含氟化合物表现出“三高两憎”, 即高表面活性、高耐热稳定性、高化学稳定性、憎水和憎油性^[6], 通过将氟原子引入到木薯淀粉中, 可使含氟木薯淀粉有不同于其他淀粉的特殊性能, 如低表面自由能、优异的耐候性和耐油污性等特征。经含氟淀粉施胶剂处理的纸张对许多液体的渗透有抵抗能力, 施用含氟防油剂不会改变纸张及纸板的孔隙度、柔韧性、透气性、外观以及湿强度。反相乳液聚合方法近年来备受关注, 其聚合速率大、产物固含量高、分子质量大且分布窄、反应条件温和^[7-11]。本课题以木薯淀粉为主要原料, 在水相与含氟丙烯酸酯通过自由基接枝共聚, 制备出一种稳定、具有多重效果、高性价比的纸张施胶剂。

1 实验部分

在装有搅拌器、导气管的三口烧瓶中加入阳离

子木薯淀粉和 38 g 蒸馏水, 在搅拌条件下于 90℃ 糊化 30 min, 冷却后加入浓度为 64.27 mmol/L 的表面活性剂乳化 10 min, 然后加入过硫酸铵引发剂和单体甲基丙烯酸十二氟庚酯进行反应。反应结束时加入对苯二酚终止反应, 然后加入乙醇破乳, 静置 48 h 后用布氏漏斗过滤并用乙醇洗涤。滤物于 70℃ 条件下干燥至恒重得粗接枝产物。产物在索氏抽提器中用丙酮抽提 24 h 后, 在 70℃ 条件下干燥至恒重得纯接枝产物。采用质量法测定接枝共聚的接枝率(G)、接枝效率(GE)和单体转换率(C)。实验所用阳离子木薯淀粉为工业级; 甲基丙烯酸十二氟庚酯、全氟烷基乙氧基醚非离子氟表面活性剂(S200)为化学纯; 过硫酸铵、95% 酒精、丙酮、对苯二酚, 均为分析纯。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对接枝共聚反应的影响

淀粉反相乳液是非常复杂的非均相体系, 水溶性

收稿日期: 2010-02-27

基金项目: 高等教育学科创新引智计划资助(B08005); “十一五”国家科技支撑计划课题(2006BAD32B04-1)

作者简介: 吴瑞平(1986-), 女, 硕士生; 樊永明(1962-), 男, 博士, 副教授, 主要从事植物资源化学与制浆造纸技术研究, 通讯联系人, 010-62338358, fanym@bjfu.edu.cn。

引发剂 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 分解发生在水相。引发过程由引发剂受热分解生成初始自由基和初始自由基攻击淀粉分子形成淀粉骨架自由基两部分构成^[12]。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 都可以引发接枝共聚反应及均聚反应,导致淀粉骨架自由基形成。而链终止时 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的分解是控制反应的关键步骤,当其浓度较低时主要是双基偶合终止,当浓度较高时则存在初始自由基终止。

图1(a)为引发剂浓度62.47 mmol/L、温度为45℃、单体淀粉质量比为1:1时接枝率、接枝效率和单体转化率随时间的变化。4 h时接枝率、接枝效率和单体转化率达到最高值,但是反应时间过长,淀粉的水解将会增加,从而随之降低。

从图1(b)可看出,接枝率、接枝效率随温度的升高增加,在温度为45℃时达到最高值。升高温度可增加过硫酸铵分解的自由基,还有利于淀粉溶胀以及淀粉自由基与单体的碰撞,增大链增长速率,但过高的温度也导致链转移、均聚反应以及链终止的速率都相应增大,降低接枝效率。

图1(c)为45℃时单体/淀粉质量比影响实验的结果,接枝率、接枝效率起初增加,在单体/淀粉质量比为2.25时达到最高值,随后随单体质量的继续增加有所减小。过高的单体浓度增加了均聚反应的速率,从而影响接枝效率。

从图1(d)可发现在45℃时引发剂浓度为95.23 mmol/L时存在1个最高值,此条件下制得的聚合物接枝率为83.52%,接枝效率为85.57%,转化率为87.89%,之后随用量的继续增加而有所

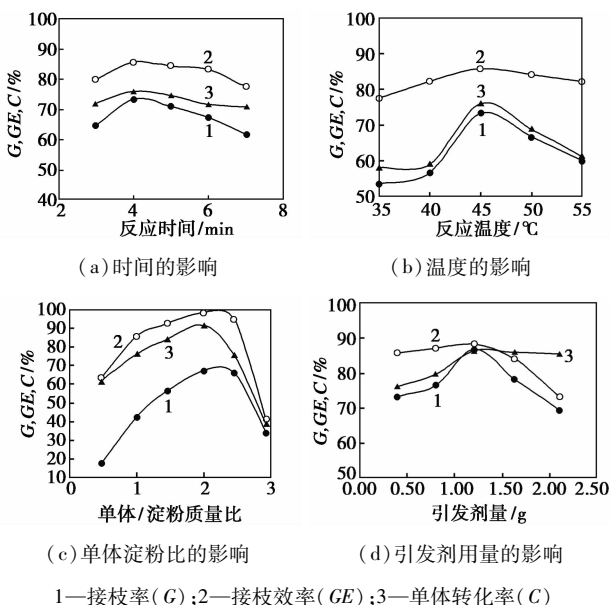
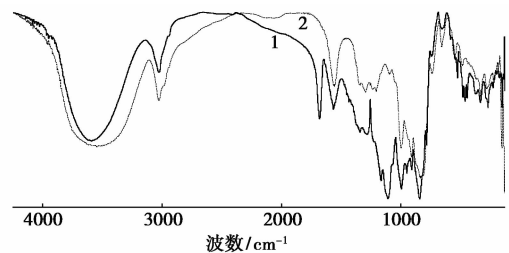


图1 反应条件对接枝率、接枝效率和单体转化率的影响

下降。因引发剂首先与淀粉骨架作用产生自由基引发单体共聚,但过高的引发剂也将增大单体发生均聚和链终止的几率。

2.2 施胶剂的结构表征

图2对比了接枝共聚物和阳离子淀粉的红外光谱图。淀粉接枝共聚物后在 1754 cm^{-1} 和 $1120\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 具有特征峰酯的吸收峰,在 $1400\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 之间有C—F键的特征吸收带,在 1408.83 、 1305.08 cm^{-1} 处存在 CF_3 取代伸缩振动。说明阳离子木薯淀粉链上成功接枝了单体甲基丙烯酸十二氟庚酯。



1—接枝共聚物;2—阳离子淀粉

图2 接枝共聚物和阳离子淀粉的红外谱图

3 结语

以过硫酸铵为引发剂、以全氟烷基乙氧基醚醇(S200)为乳化剂,采用反相乳液聚合技术,通过在阳离子木薯淀粉基材上进行含氟单体(甲基丙烯酸十二氟庚酯)接枝共聚可得到高转化率和接枝效率的含氟淀粉接施胶剂,红外光谱表明木薯淀粉上可以成功引入含氟单体。该施胶剂适宜合成工艺参数为:引发剂浓度为95.23 mmol/L,单体与淀粉质量比为2:2.5,反应温度为45℃,反应时间为4 h。最佳条件下制得的聚合物接枝率为83.52%,接枝效率为85.57%,转化率为87.89%。

参考文献

- [1] Dae H K, Seong K N, Jong S P. Studies on the preparation of hydrolyzed starch-g-PAN(HSPAN)/PVA blend films effect of thereaction with epichlorohydrin[J]. European Polymer Journal, 2002, 38: 1199 - 1204.
- [2] 廖丹葵, 柳雨春. 均匀设计在淀粉接枝丙烯酸超强吸水剂合成中的应用[J]. 高校化学工程学报, 2005, 19(5): 242 - 247.
- [3] 董延茂, 路建美. 淀粉接枝聚丙烯胺的合成与性能研究[J]. 高校化学工程学报, 2005, 19(1): 65 - 70.
- [4] Cho C G, Lee K h. Preparation of starch-g-polystyrene copolymer by emulsion polymerization [J]. Carbohydrate Polymers, 2002, 48: 125 - 130.

(下转第55页)

抑菌圈自动测量及敏感度分析判定^[4]。

1.3 室内环境净化能力测试

利用普通砖头砌成密闭实验房,尺寸为2.2 m×2.2 m×1.8 m,地面为人造功能大理石,安装过滤网,材料层与滤网层之间设置紫外线灯管(8 W)。实验房具有良好的密封性,空气泄漏率小于0.05/h。可移动密闭对照房内为普通人造大理石。设备有风扇、抗菌油漆过滤网等^[5]。采用分别含VOC的、含NO_x的、含NH₃的气体样本。

实验房中央测试点放入内置式自动吸气泵适远距离采样机(紫外线光源关闭),并放置过滤网,然后使用注射器注入一定量甲苯,使其甲苯质量浓度达到2.50 mg/m³,打开风扇搅拌。待甲苯在实验房内分布均匀后,打开光源滤网催化分解甲苯,其后定时测量实验房内的甲苯浓度。实验结束后从排气口排出残余甲苯,并用纯净水清洁实验房,准备再次实验。测试仪器为美国VX500光离子化有机化合物蒸气检测仪VX500,内置式吸气泵适用于30 m以上的远距离采样^[6]。VX500光离子化检测仪(PID)分辨率可达0.1×10⁻⁶。同时测出对照房内的甲苯浓度进行对照。

监测NO_x和NH₃浓度的方法同上。用法国TX2000 NO_x检测仪分别对实验房和对照房内空气中NO_x浓度进行连续监测。测量范围为0~0.1 mg/m³,传感器为电化学式,除瞬时报警外还设有STEL和TWA报警。用美国进口Z-800型氨气检测仪检测NH₃浓度^[7-8]。质量浓度范围为0~2 mg/m³,分辨率为0.01 mg/m³,响应时间为50 s。

2 结果与讨论

2.1 人造功能大理石质量控制

配方调整过程中,不同配方人造大理石的表面质量和工艺性见表1。最后1~7号被淘汰,保留8号和9号。对上述配方进行优化后,以配方8和9为基础进一步改进人造大理石基础配方,以提高质

量、简化工艺、降低成本、增强抗菌效果为原则,改进基础配方、调节稀土材料加入量,并最终生产出了合格的人造功能大理石。

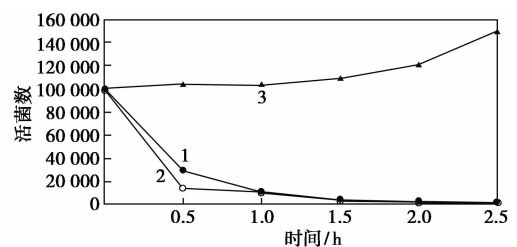
表1 不同配方人造大理石的表面质量和工艺性

配方编号	工艺性	表面质量	光泽度
1	一般	较差	尚可
2	一般	尚可	一般
3	一般	一般	尚可
4	一般	差	尚可
5	一般	较差	好
6	容易	一般	尚可
7	容易	尚可	一般
8	容易	好	一般
9	容易	一般	好

注:共分差、较差、尚可、一般、容易、好6个等级。

2.2 人造功能大理石抗菌性能

由图1可知,人造功能大理石能够有效地抑制和杀灭细菌,对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌有明显的抗菌效果。抑菌圈测试结果见图2,指示菌的浓度在119 cfu/mL时,抑菌圈最清晰,直径最大。这说明制成的人造功能大理石能够有效地抑制和杀灭细菌,对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌有明显抗菌效果^[9]。



1—人造功能大理石(金黄色葡萄球菌);2—人造功能大理石(大肠杆菌);3—普通人造大理石

图1 人造功能大理石性能对比图

(上接第53页)

- [5] 余樟清. 涂料用含氟聚合物乳液的研究和应用[J]. 高分子通报, 2000(2): 65-68.
- [6] 韩红滨, 魏慧英, 曹成波等. 氟碳防水防油剂的研究新进展[J]. 精细化工, 2004, 21(7): 537-539.
- [7] 尹丽, 尚小琴, 符新, 等. 木薯淀粉丙烯酰胺反相乳液接枝共聚的研究[J]. 热带农业工程, 2006(1): 6-10.
- [8] 尚小琴, 童张法, 龚福忠, 等. 含固相淀粉的反相乳液体系稳定性研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(4): 138-141.

- [9] 卢绍杰, 孙希明. 淀粉接枝共聚反相胶乳[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(5): 52-55.
- [10] 胡金生. 乳液聚合[M]. 北京: 化学工业出版社, 1987.
- [11] Benda D, Snuparek J. Inverse emulsion polymerization of acrylamide and salts of acrylic acid[J]. Eur Polym J, 1997, 33(8): 1345-1352.
- [12] 尚小琴, 赖雅平, 陈展云, 等. 淀粉丙烯酰胺表面控制反应机理及接枝产物结构表征[J]. 化工学报, 2007, 58(8): 2110-2114. ■