

# 阴离子热反应性聚丙烯酸酯/环氧硅氧烷 无皂乳液对纸张的表面改性

费贵强, 沈一丁, 王海花, 李刚辉

(陕西科技大学轻化工材料与设计研究所, 陕西 咸阳 712081)

**摘要:**以环氧硅氧烷作交联剂, 聚乙烯醇(PVA)为高分子胶体稳定剂, 采用无皂种子聚合制备了改性聚丙烯酸酯表面施胶剂。当  $w(\text{AM-MAA}) = 8\% \sim 10\%$ , 软硬单体比例  $n(\text{BA}) : n(\text{St}) = 1.2$ ,  $w(\text{PVA}) = 2\% \sim 3\%$ ,  $w(\text{环氧硅氧烷}) = 2\%$  时, 改性聚丙烯酸酯具有优异的施胶效果; 以质量分数为 1.0% 的聚合物乳液进行表面施胶时, 纸张施胶度可达 9.68 s, 表面强度达 3.8 m/s。

**关键词:** 环氧硅氧烷; 聚丙烯酸酯; 纸张表面施胶

中图分类号: TQ437.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0230-03

## Anionic heat-reactive polyacrylate/epoxysiloxane surfactant-free emulsion for paper surface modification

FEI Gui-qiang, SHEN Yi-ding, WANG Hai-hua, LI Gang-hui

(Institute of Light Chemical Industry Materials and Design of Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 712080, China)

**Abstract:** Through surfactant-free seed polymerization, a modified polyacrylate was prepared with epoxysiloxane as crosslinker and polyvinyl alcohol as polymer colloid stabilizer. It can have excellent sizing property when  $w(\text{AM-MAA}) = 8\% \sim 10\%$ ,  $n(\text{BA}) : n(\text{St}) = 1.2$ ,  $w(\text{PVA}) = 2\% \sim 3\%$ ,  $w(\text{epoxysiloxane}) = 2\%$ . The paper's sizing value can reach 9.68 s, and their surface strength can reach 3.8 m/s with 1.0% of polymer emulsion added.

**Key words:** epoxysiloxane; polyacrylate; paper surface sizing

对于含有较多非木材纤维的纸种来说, 要获得较高的表面强度、印刷适性和纸页形稳性, 必须采用表面施胶, 并选择较好的表面施胶剂, 以提高纸张的质量。当表面施胶剂涂于纸张表面, 在干燥过程中, 由于水分不断蒸发, 易形成 Si—O—Si (自交联), Si—O—Cel (与纸张纤维所带羟基形成醚键), 赋予纸张表面优异的性能。目前所使用的改性淀粉或聚乙烯醇(PVA)以及一般聚丙烯酸酯类表面施胶剂均不能满足纸张高表面强度要求<sup>[1]</sup>。国外的一些产品如德国 BASF 公司的 DS400 虽性能优异, 但价格昂贵。近来一些研究表明环氧硅氧烷可以与一些带有羧酸类和胺类功能基团的聚合物在热固化过程中进行交联反应, 且交联后聚合物性能在耐水、耐化学等方面均有极大改善, 与丙烯酸酯或聚氨酯乳液混合后在室温下可长期存放<sup>[2-6]</sup>。笔者用硬性单体苯乙烯(St)、软性单体丙烯酸丁酯(BA)、功能性单体丙烯酰胺(AM)、甲基丙烯酸(MAA), 以 PVA 作高分子胶

体稳定剂, 通过无皂种子聚合制备了阴离子型表面施胶剂, 并采用环氧硅氧烷作交联剂, 使得表面施胶剂在干燥过程中交联固化, 提高纸张施胶度和表面强度, 并用凝胶渗透色谱(GPC)、透射电镜(TEM)等手段对其进行了表征。

## 1 实验部分

### 1.1 原料及其预处理

St、AM、MAA、BA 均为化学纯, 用前经减压蒸馏。环氧硅氧烷, 化学纯。过硫酸铵(APS)为分析纯, 并经去离子水二次重结晶处理, 于真空烘箱中烘干至恒重。PVA, 工业级。

### 1.2 聚丙烯酸酯/环氧硅氧烷无皂乳液制备

AM/St/MAA/BA 无皂乳液聚合: 将 St、AM、MAA、BA 混合均匀, 在装有搅拌器的三口烧瓶加入一定量的水、PVA 以及 1/3 混合单体(由 St、BA、AM、MAA 组成), 升温至 60℃ 后向其中加入 1/2 的引发

收稿日期: 2005-11-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(20376043); 陕西省自然科学基金项目(2003B02)

作者简介: 费贵强(1980-), 男, 博士生; 沈一丁(1957-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事精细高分子、有机高分子功能材料合成及天然产物化学等研究, 0910-3579503, ydshen@sust.edu.cn。

剂过硫酸钾反应 30 min;然后将温度升至 80℃后把剩余混合单体和引发剂在 30 min 内滴加到反应体系中,继续反应 4.0 ~ 5.0 h,单体转化率 > 97%,得到微带蓝光的白色乳液,调节 pH 值为 7.5 ~ 8.0,稀释至含固量为 12% 左右,即得产品。

**聚丙烯酸酯/环氧硅氧烷无皂乳液制备:**向按上述方法刚合成好的聚丙烯酸酯无皂乳液中加入一定比例的环氧硅氧烷,80℃搅拌 30 min,降至室温即得产品。乳液室温下存放 1 年无变化。

### 1.3 表面施胶工艺

将原纸(铝箔衬纸,定量 51 g/m<sup>2</sup>)一端固定在涂布机上,倾倒适量质量分数为 2.0% 的施胶液,开动施胶辊,使共聚物溶液均匀涂在纸上,再经压光机压光、烘干。涂布面积为 0.07 m<sup>2</sup>。测量拉毛速度[温度(23 ± 1)℃,相对湿度 50%]、施胶度。

### 1.4 聚合物的表征

用四氢呋喃将烘干的共聚物溶解成质量分数为 0.05% 的溶液,注射入 GPC 内,通过 2414 示差检测器检测流出液,检测聚合物相对分子质量及分布。将乳液稀释到质量分数为 0.2%,浸涂在铜网上,室温干燥,硝酸银溶液染色后进行观察无皂乳液乳胶粒子形态结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 功能性单体 AM-MAA 用量的确定

#### 2.1.1 AM-MAA 用量对乳液稳定性的影响

用作表面施胶的共聚物中,较低的 AM-MAA 用量有利于提高施胶效果;同时,在无皂聚合中由于不存在表面活性剂,降低 AM-MAA 的含量势必提高反应体系表面张力,降低体系的贮存稳定性。

固定  $n(\text{AM}):n(\text{MAA}) = 2:1$  取 10.0 g 不同 AM-MAA 含量的乳液在高速离心机中以 3 000 r/min 的转速旋转 30 min,将析出的沉淀烘干称重,用沉淀量的多少评价乳液的稳定性,结果如图 1 所示, $w(\text{AM-MAA})$  高于 8% 时,沉淀量变化不大,乳液趋于稳定。

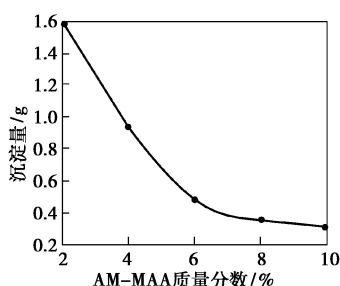
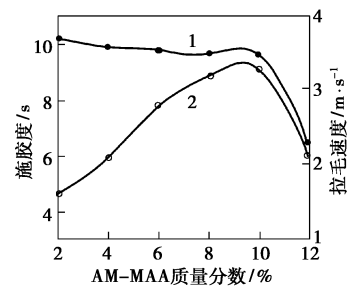


图 1 AM-MAA 含量对乳液稳定性的影响

#### 2.1.2 AM-MAA 用量对纸张施胶度及表面强度的影响



1—施胶度;2—拉毛速度

图 2 AM-MAA 含量对纸张施胶度及表面强度的影响

随着 AM-MAA 用量的增加,纸张的表面施胶度呈现下降的趋势,前期下降幅度较小,后期下降的幅度比较大(见图 2),而表面强度呈现先上升后下降趋势。这是由于 AM-MAA 用量较低时共聚物的疏水性较强,AM-MAA 的阴离子端基主要是与纸纤维中的硫酸铝和其他一些阳离子树脂进行结合,这有利于提高纸张的表面施胶度,但在固化过程中共聚物与环氧硅氧烷交联程度低,纸张表面强度下降。AM-MAA 用量较高时,多余的阴离子端基主要起到亲水作用,对共聚物的施胶效果有不利影响。但与环氧硅氧烷在热固化过程中交联程度增加,纸张纤维之间的结合力增强,纸张表面强度上升。结合乳液稳定性和施胶应用效果, $w(\text{AM-MAA}) = 8\% \sim 10\%$  是合适的。

#### 2.2 软硬单体比例对纸张施胶度及表面强度的影响

St 是硬性单体,它能够赋予聚合物较高的强度和硬度,提高聚合物的内聚力及其在纸张表面的附着力;BA 是软性单体,它主要增加聚合物的成膜性和黏合性,提高聚合物成膜后膜的柔韧性和延展性。为确定较佳的,固定 St 的物质的量为 1 mol,BA 物质的量从 0.5 ~ 1.5 mol 进行应用试验。

由图 3 可见, $n(\text{BA}):n(\text{St})$  变化对施胶度的影响不是很大,在 1 s 范围内变动。但对纸张表面强度有明显影响,当  $n(\text{BA}):n(\text{St}) = 1.2$  时纸张表面强度达最大值。这是由于 St 过多,聚合物在纸张表面所形成的胶膜强度大,膜硬且脆,在外力作用下,膜容易破裂,纸张纤维裸露出来,导致纸张表面强度下降,在高速印刷时容易出现掉毛、掉粉现象。而当 BA 过多时,聚合物的成膜性虽有所提高,但膜的机械强度却会明显下降,导致纸张表面纤维之间的结

合力减弱,纸张的表面强度也会随之下降。

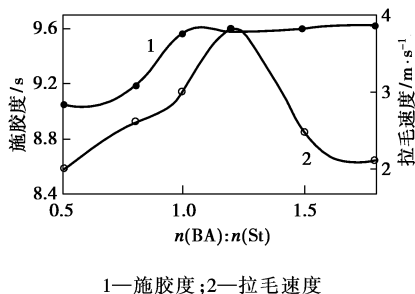


图 3  $n(\text{BA}):n(\text{St})$  对纸张施胶度及表面强度的影响

### 2.3 环氧硅氧烷用量对纸张施胶度及表面强度的影响

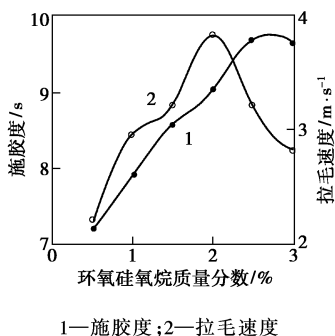


图 4 环氧硅氧烷用量对纸张施胶度及表面强度的影响

环氧硅氧烷在固化交联时生成的 Si—O—Si 键的键能远大于 C—C 键,能极大提高膜的机械强度,增加纸张纤维之间的结合力;另外环氧硅氧烷的环氧基与水溶性树脂的胺基反应,使高分子水溶性下降,且交联生成的 Si—O—Si 键也有憎水性,使聚合物分子链间难以被水分子溶胀。环氧硅氧烷用量对纸张施胶度及表面强度的影响见图 4。可知乳液中环氧硅氧烷用量不断增加时,纸张施胶度呈上升趋势,当  $w(\text{环氧硅氧烷}) = 2.5\% \sim 3.0\%$  时,纸张施胶度达最大值,进一步增加环氧硅氧烷用量,纸张施胶度几乎不再变化。而环氧硅氧烷用量不断增加,纸张的表面强度先增加后下降,当  $w(\text{环氧硅氧烷}) = 2\%$  时,纸张表面强度处于最佳值。这是由于随着环氧硅氧烷用量不断增加,聚合物/环氧硅氧烷在受热固化时交联度上升,胶膜的机械强度增加,水也不易透过交联的胶膜渗入纸纤维,纸张施胶度和表面强度呈上升趋势。但环氧硅氧烷用量进一步增加,聚合物链段可供交联基团不断减少,当交联度达最大时,纸张施胶度不再变化;而聚合物/环氧硅氧烷交联度不断上升时,胶膜的脆性增加,在受外力时容易断裂,破坏了纸纤维之间的结合,纸张的表面强度开

始下降。

### 2.4 PVA 用量对纸张施胶度及表面强度的影响

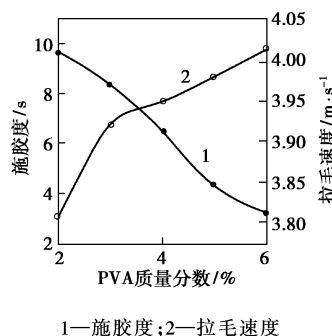


图 5 PVA 用量对纸张施胶度及表面强度的影响

PVA 用量对施胶度的影响如图 5 所示。实验表明,增加 PVA 的用量,产品的施胶度呈现出下降趋势,主要是由于 PVA 主链所带—OH 过多,亲水性较强,且与纤维的结合是靠氢键作用,这比聚合物交联后与纤维所形成的缠绕的空间立体结构所形成的结合力要低很多;增加 PVA 的用量,纸张表面强度有所上升,这是由于环氧硅氧烷与 PVA 在固化时也可产生一定程度上交联,有助于纸张表面强度进一步上升。综合考虑, $w(\text{PVA}) = 2\% \sim 3\%$  是合适的。

### 2.5 产物的表征

实验得出,共聚物分子质量分布的峰型对称,分子质量分布仅为 1.28,说明此聚合体系非常接近实际单分散体系,且聚合物多为偶合终止产物,这与无皂乳液可以制备单分散胶体的规律基本相符合。

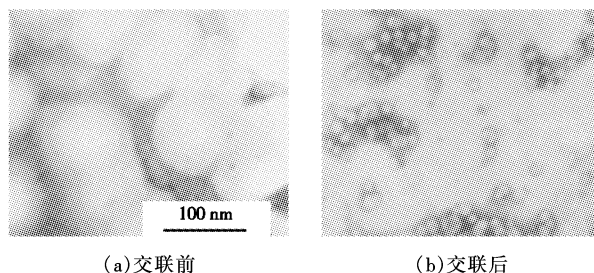


图 6 加环氧硅氧烷交联前后的聚丙烯酸酯无皂乳液 TEM

从图 6 中可以看出未加环氧硅氧烷的聚丙烯酸酯无皂乳液颗粒分布均匀,而加入环氧硅氧烷后,乳液颗粒之间有比较明显的粘结,可能是环氧硅氧烷与聚丙烯酸酯已产生了轻度交联,这说明用环氧硅氧烷作本文合成的聚丙烯酸酯固化交联剂是可行的。

### 3 结论

实验结果指出较佳的合成条件为:无皂种子聚  
(下转第 234 页)

应过程中控制流变的同时,为实现粒度控制提供了手段。

## 1 实验部分

### 1.1 碳分实验

NaOH 与  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (摩尔比 1.3:1) 沸煮得到偏铝酸钠溶液,过滤至清亮后备用。碳分反应温度在 20 ~ 50 °C, pH 终点 12 左右,  $\text{CO}_2$  流量 0.06 ~ 0.4  $\text{m}^3/\text{h}$ , 铝酸钠溶液浓度 0.1 ~ 3 mol/L。反应结束后部分悬浮液洗涤干燥得到样品,剩余悬浮液用塑料瓶盛置。

### 1.2 主要仪器与试剂

Brookfield 可编程流变仪 DV-3+, 速度 0.01 ~ 0.99 r/min 时精度 0.01 r/min, 速度 1.0 ~ 250 r/min 时精度 0.1 r/min, 使用支腿 (guardleg), 剪切速率 0 ~ 0.5  $\text{s}^{-1}$  时使用 1# 转子, 剪切速率 1 ~ 50  $\text{s}^{-1}$  时使用 4# 转子, 样品用 Griffin 烧杯盛装, 内径 8.25 cm。计算机与 Rheocalc 3.2 软件自动采集流变数据。GFJ-0.4 高速分散机, 转速 0 ~ 8 000 r/min。

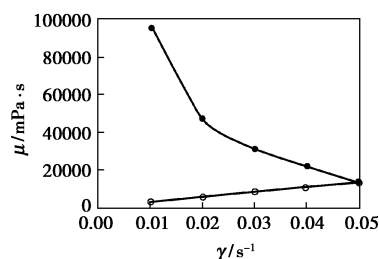
阴离子聚电解质、阳离子聚电解质等为商业样品, 磷酸盐等固体药品为分析纯。固体药品在实验中配置成溶液使用, 成分质量分数为:  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  14%、十二烷基苯磺酸钠 6.5%、六偏磷酸钠 20%、阳离子表面活性剂 7.3%、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  饱和、NaCl 15%。悬浮液测试前高速分散 60 s。

## 2 结果与讨论

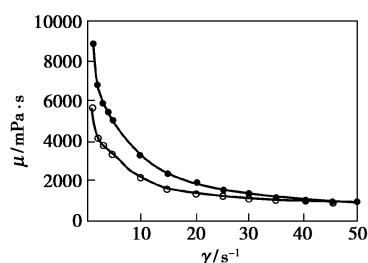
### 2.1 碳分 ATH 悬浮液

图 1(a)、(b) 测试的 ATH 悬浮液固含量 0.14 g/mL, 剪切速率在 0.01 ~ 0.1  $\text{s}^{-1}$  时, 为膨胀性

流体; 剪切速率在 1 ~ 50  $\text{s}^{-1}$  时, 为假塑性流体, 流体表现出时变性, 在低/高剪切下分别表现出震凝性与触变性, 悬浮液超高的黏度和时变性来自 ATH 粒子形成的网络结构<sup>[6]</sup>。固含量 0.14 g/mL 的碳分悬浮液泵送黏度达到 818 ~ 8 805  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ , 与 ATH 水悬浮液黏度范围约在 760 ~ 10 692  $\text{mPa}\cdot\text{s}$  相比, 低剪黏度下降说明 ATH 粒子结构强度下降, 而高剪黏度上升, 是由于分散相黏度升高。同时说明 pH 和离子浓度的提高对 ATH 悬浮液黏度影响不大。图 1(c)、(d) 显示固含量 0.10 g/mL 的泵送黏度 355 ~ 2 640  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ , 说明悬浮液黏度在固含量达到这个水平后急剧升高。上述现象一定程度上符合 Einstein 公式的描述, 即介质黏度和分散相体积分分数升高均导致悬



(a) 剪切速率 0.01 ~ 0.05  $\text{s}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  浓度 1.63 mol/L, ATH 固含量 0.14 g/mL



(b) 剪切速率 1 ~ 50  $\text{s}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  浓度 1.63 mol/L, ATH 固含量 0.14 g/mL

(上接第 232 页)

合,  $n(\text{AM}):n(\text{MAA})=2:1$ 、 $w(\text{AM}-\text{MAA})=8\% \sim 10\%$ 、 $n(\text{BA}):n(\text{St})=1.2$ 、 $w(\text{环氧硅氧烷})=2.0\%$ 、 $w(\text{PVA})=2\% \sim 3\%$ 、反应温度 80 °C、反应时间 4.0 ~ 5.0 h。当以质量分数为 1.0% 的聚合物乳液进行表面施胶时, 纸张施胶度可达 9.68 s, 表面强度达 3.8 m/s。GPC 测量出共聚物的相对分子质量为 2.2 万, 分子质量分布仅为 1.28。TEM 显示加入环氧硅氧烷的聚丙烯酸酯无皂乳液颗粒明显出现了轻度交联现象。

### 参考文献

[1] 沈一丁, 等. 轻化工助剂 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2004: 133 - 136.

- [2] 朱志博, 张力. 环氧硅氧烷对丙烯酸酯类无皂涂料性能的影响 [J]. 应用化学, 2003, 20(6): 574 - 577.
- [3] Hercules Incorporated (Wilmington, DE). Method for surface sizing paper with cellulose reactive and cellulose non-reactive sizes, and paper prepared thereby: US, 6162328[P]. 2000 - 12 - 19.
- [4] Wang C C, Cheng M H, Cheng C Y, et al. Facilitated transport of molecular oxygen in cobalt-chelated copolymer membranes prepared by soap-free emulsion polymerization [J]. J Membrane Sci, 2002, 208: 133 - 145.
- [5] Elena C, Polina T, Chuong B, et al. Effect of comonomer composition on the controlled free-radical copolymerization of styrene and maleic anhydride by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) [J]. Polymer, 2003, 44: 4101 - 4107.
- [6] Anna S, Harald D. Polymer microcapsules by interfacial polyaddition between styrene-maleic anhydride copolymers and amines [J]. Journal of Membrane Science, 2002, 209: 421 - 432. ■