

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20170167

短侧链氟基纸张防油剂的合成及性能

武伟, 徐力, 刘泽华, 刘瑜, 贾盼

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学造纸学院, 天津 300457)

摘要: 以甲基丙烯酸十二氟庚酯为主要单体, 辅以甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸十八酯、甲基丙烯酸酞氧乙基三甲基氯化铵等其他单体, 在偶氮二异丁腈引发剂下引发聚合, 制备自乳化型短侧链氟基纸张防油剂。利用红外光谱分析、粒径分析对防油剂进行表征, 并通过施胶后防油纸的防油等级、表面接触角以及抗张指数、耐破指数、耐折度、透气度等考察防油纸的防水防油性能以及物理性能变化。研究表明, 当单体中含氟单体含量为 80%、涂布量为 3 g/m² 时, 防油纸的防油等级从 2 级提高到 6 级, 接触角从 67.5° 提高到 90.8°, 相应的物理性能也有所提高。

关键词: 氟基聚合物; 短侧链; 防油剂; 表面施胶

中图分类号: TS727⁺.3

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2019)01-0049-05

Synthesis and Properties of Short Side Chain Fluorinated Oil-proof Agent

WU Wei, XU Li, LIU Zehua, LIU Yu, JIA Pan

(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Papermaking Science and Technology,
Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The oil proofing agent for self-emulsifying short side chain fluorine based paper was synthesized by using dodecafluoroheptyl methacrylate as the main monomer, methyl methacrylate, butyl methacrylate, octadecyl methacrylate and methacryloxyethyltrimethyl ammonium chloride as the co-monomers, and 2, 2-Azobisisobutyronitrile as the initiator. The oil proofing agent was characterized by FTIR and laser diffraction particle size analyzer. The oil and water resistance and the physical properties of paper sheets, such as the oil proof level, surface contact angle, tensile index, bursting strength, folding strength and air permeability was studied. The results showed that when the fluorine monomer is 80% and the coating weight is 3 g/m², the oil proof level increases from 2 to 6, the contact angle raises from 67.5° to 90.8°, and the corresponding physical properties are also improved.

Key words: fluorine based polymer; short side chain; oil-proof agent; surface sizing

防油纸是一种用途比较广泛的特种纸, 广义上指的是具有能抵抗油脂类物质透过纸张的纸。目前国内市场对防油纸的需求量在不断增大, 市场前景比较广阔^[1]。但是, 我国的防油纸在性能上和其他国家相比仍然存在一定差距。根据添加方式的不同, 含氟类施胶剂在造纸工业中的使用方法分为浆内施胶和表面施胶两种。而浆内施胶由于其抄纸过程中会带来留着率低等问题, 因此目前主要采用表面施胶的方式对纸张表面进行处理, 将防油剂与淀粉、聚乙烯醇等一起使用涂布在纸张表面上, 得到防油纸。

含氟聚合物防油剂具有很好的防油防水特性, 它

是一类通过表面涂布的方式处理纸张来达到防油防水目的的聚合物, 能够在纸张表面形成一层致密的抵抗油水等物质的薄膜, 从而降低纸张的表面张力, 赋予纸张良好的表面性能。然而, 全氟烷基长碳链(C_nF_{2n+1}, n ≥ 8)化合物在自然界中降解能力低, 生物积累性高, 有远距离的迁移性, 会对人类和其他生物造成一定的危害^[3], 因此已被全面禁用, 生产短碳链的含氟防油剂以替代长碳链防油剂刻不容缓^[3]。研究表明, 具有短碳链的甲基丙烯酸十二氟庚酯具有很好的生物降解性, 不会对人类健康和环境存在潜在的危害^[4-6]。

收稿日期: 2017-06-16; 修回日期: 2017-09-18

基金项目: 天津科技大学“十三五”创新团队资助项目

作者简介: 武伟(1991—), 女, 河北唐山人, 硕士研究生; 通信作者: 刘泽华, 副教授, zehual@tust.edu.cn

本实验以甲基丙烯酸十二氟庚酯为主要单体制备一种短侧链氟基自乳化纸张防油剂, 并采用表面施胶的方式赋予纸张良好的表面性能及其他物理性能。

1 材料与amp;方法

1.1 原料及仪器

甲基丙烯酸十二氟庚酯, 纯度 $\geq 96\%$, 哈尔滨雪佳氟硅化学有限公司; 甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯, 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; 甲基丙烯酸十八烷基酯(纯度 96%)、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(质量分数 75%)、双丙酮丙烯酰胺(纯度 99%)、聚乙烯醇(优级纯, 醇解度 $98\% \sim 99\%$, 平均聚合度 $2\,400 \sim 2\,500$), 国药集团化学试剂有限公司; 偶氮二异丁腈、丙酮, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 阳离子淀粉(取代度 0.05), 长春市大华淀粉有限公司; 中性胶烷基烯酮二聚体(AKD)、防油原纸(40 g/m^2), 取自山东某纸厂。

B11-3 型恒温磁力搅拌器, 上海司乐仪器有限公司; K303 型半自动刮棒式涂布器, 英国 RK 公司; PGX 型便携式接触角测试仪, 深圳市赛弗特仪器有限公司; 650 型傅里叶红外光谱测试仪, 天津市港东科技发展有限公司; 90 Plus 型激光粒度仪, 美国 Brookhaven 公司; ZZD-025C 型电子纸张耐折度测定仪, 深圳市后王电子科技有限公司; YQ-Z-23A 型电动纸张耐破度测定仪, 杭州轻工检测仪器有限公司; RH-TQ100 型数显纸张透气度仪, 广州润湖仪器有限公司; JSM-IT300 LV 型扫描电子显微镜(SEM), 日本 JEOL 电子仪器公司。

1.2 实验方法

1.2.1 短侧链氟基纸张防油剂的合成及表征

反应体系中加入 3.08 、 3.78 、 4.68 、 5.88 、 7.56 、 10.00 、 14.28 g 不同量的甲基丙烯酸十二氟庚酯, 0.26 g 甲基丙烯酸甲酯, 0.38 g 甲基丙烯酸丁酯, 0.26 g 甲基丙烯酸十八酯, 0.12 g 双丙酮丙烯酰胺, 以 6.26 g 丙酮和 6.26 g 去离子水为混合溶剂, 搅拌均匀后, 再加入 1.38 g 甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵, 0.12 g 引发剂偶氮二异丁腈, 通氮气 10 min 充分除氧后, 于磁力搅拌下 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 引发聚合, 反应 6.5 h 后蒸除丙酮, 过滤, 得到乳白色泛蓝光氟基防油剂。

取少量的含氟防油剂样品和适量的溴化钾样品于 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥箱中, 干燥后取出固体, 按 $m(\text{防油剂}) : m(\text{溴化钾}) = 1 : 100$ 的比例研磨压片进行红外光谱分析。采用 90 Plus 型激光粒度仪进行含氟防油

剂的尺寸大小的表征, 观察所制防油剂的粒径分布。

1.2.2 表面施胶剂的制备及施胶

淀粉糊化: 取 10 g 阳离子淀粉放入烧杯中, 加蒸馏水定容至 100 g , 放入恒温水浴槽中升温至 $95\text{ }^\circ\text{C}$, 缓慢搅拌 40 min , 得到质量分数 10% 的阳离子淀粉糊化液。降温至 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 后恒温备用^[5]。

聚乙烯醇溶解: 将 5 g 聚乙烯醇放入烧杯中, 加蒸馏水定容至 100 g , 浸泡 2 h 后放入恒温水浴锅中升温至 $90\text{ }^\circ\text{C}$, 缓慢搅拌 40 min , 得到质量分数 5% 的聚乙烯醇溶液。降温至 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 后恒温备用^[7]。

施胶液的制备: 实验研究, 当阳离子淀粉糊化液、聚乙烯醇溶液以及防油剂(氟单体含量 80%)、中性胶 AKD 等按绝干质量比 $m(\text{阳离子淀粉}) : m(\text{聚乙烯醇}) : m(\text{防油剂}) : m(\text{AKD}) = 250 : 37 : 4 : 1$ 混合时, 防油性能达到最优状态, 故以此比例配制施胶剂。并于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 在磁力搅拌器上搅拌 15 min , 得到表面施胶液。

表面施胶: 采用涂布的方式对定量为 40 g/m^2 的未施胶纸张进行表面涂布, 涂布量为 3.0 g/m^2 , 将施胶后的纸张放在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥箱中干燥 $2 \sim 3\text{ min}$ 。所得防油纸在 $(23 \pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$ 、相对湿度 50% 的恒温恒湿环境平衡 24 h 后进行性能检测。

1.2.3 防油剂应用性能的测试

防油等级的测定: 在防油纸工业生产中, 普遍采用“油滴实验”(Oil Kit Test. TAPPI557)的国际通用测试方法, 即用一系列不同体积比的蓖麻油、甲苯和正庚烷配制实验液体(表 1), 利用 12 种不同表面张力的实验液体, 测定含氟施胶剂处理纸张的抗油抗脂性能^[7-8]。

表 1 Oil Kit 实验液体的组成及表面张力

Tab. 1 Oil Kit test liquid composition and surface tension

编号	体积/mL			表面张力/($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)
	蓖麻油	甲苯	正庚烷	
1	200	0	0	0.034 5
2	180	10	10	0.032 7
3	160	20	20	0.029 3
4	140	30	30	0.025 4
5	120	40	40	0.025 0
6	100	50	50	0.024 1
7	80	60	60	0.023 2
8	60	70	70	0.022 8
9	40	80	80	0.022 5
10	20	90	90	0.022 5
11	0	100	100	0.022 4
12	0	90	110	0.022 0

测试时把纸样整理成平面状, 在高 25 mm 处滴下一滴已知编号的测试液。 15 s 后, 利用清洁的卫生

纸清除剩下的测试液,立即观察油滴背面是否因被渗透而变色.改用其他编号测试液重复测试,直到该编号测试液的纸面不被渗透而变色为止.该纸样的防油度即为该编号数值.编号数值越大则表明纸张耐油性越强.

接触角的测定:将制备的防油纸放在接触角测试仪下方,用动态接触角测试仪测试观察 30 s 内的接触角的变化.

SEM 分析:用扫描电镜对施胶前后的防油纸张进行电镜分析,放大倍数为 1 000 倍.

纸张物理性能分析:防油纸张在恒温恒湿条件下平衡 24 h,根据 GB/T 12914—2008《纸和纸板抗张强度的测定》、GB/T 457—2008《纸和纸板耐折度的测定》、GB/T 454—2002《纸耐破度的测定》以及 GB/T 458—2008《纸和纸板透气度的测定》分别测定纸张处理前后的抗张指数、耐折度、耐破指数以及透气度.

2 结果与讨论

2.1 氟基防油剂的表征

2.1.1 红外光谱分析

将所制备的含氟防油剂压片后进行红外光谱分析,结果如图 1 所示.

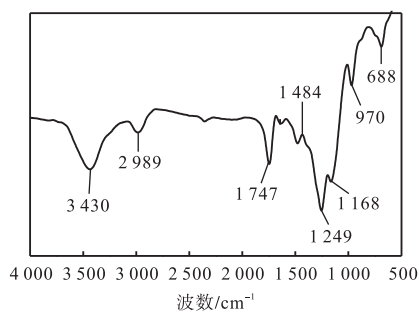


图 1 含氟丙烯酸共聚物的红外光谱分析

Fig. 1 Infrared spectrum analysis of fluorinated acrylic acid copolymer

由图 1 可见:3 430 cm^{-1} 处为酰胺类 N—H 伸缩振动吸收峰(源于双丙酮丙烯酸酰胺);2 989 cm^{-1} 处为 C—H 键反对称伸缩振动吸收峰,1 747 cm^{-1} 处的吸收峰表明—COO—的存在,1 484 cm^{-1} 处为—CH₂ 剪式对称吸收峰,970 cm^{-1} 处是—C—O—C—的特征吸收峰(源于甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯以及甲基丙烯酸十八酯);1 249、1 168 cm^{-1} 处吸收峰为多氟化合物的强吸收带,688 cm^{-1} 处为 C—F 键的

变形振动吸收峰(源于含氟丙烯酸酯)^[7].而 1 630 ~ 1 695 cm^{-1} 和 885 ~ 895 cm^{-1} 的 RR'C=CH₂ 吸收峰消失,表明烯类单体发生了反应.另外,结合实验现象,反应结束蒸除丙酮后,含氟防油剂乳液呈泛蓝光均匀液体,不溶于水的油性单体消失,进一步验证了单体的反应.

2.1.2 乳液的粒径及其分布

取适量的防油剂,用激光粒度仪测试其粒径,结果如图 2 所示.

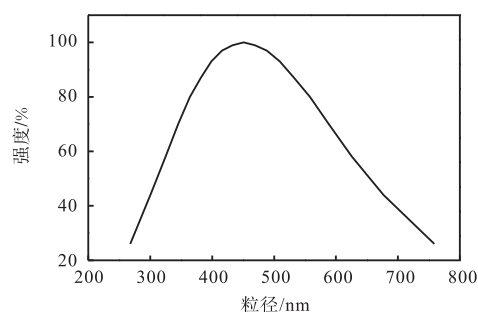


图 2 防油剂乳液激光粒度分析

Fig. 2 Laser particle size analysis of oil proofing agent emulsion

由图 2 可以看出,含氟乳液的粒子尺寸均在 1 μm 以下,分布在 250 nm 到 750 nm 之间,且在 450 nm 分布最集中.

含氟防油剂的粒径对防油性能有较大影响,粒子尺寸小,不但有利于乳液的稳定,而且随着比表面积的提高,粒子表面的含氟基团数量增多,从而提高防油效果.

2.2 防油剂的应用性能

2.2.1 防油等级

施胶前后纸张的防油等级见表 2.

表 2 含氟单体含量对防油等级的影响

Tab. 2 Effect of fluorinated monomer on the oil resistance grade

含氟单体含量/%	防油等级	含氟单体含量/%	防油等级
原纸	<1	70	4
0	2	75	5
55	3	80	6
60	4	85	6
65	4		

由表 2 可以看出,随着聚合时含氟单体在总单体中含量的增加,防油等级逐渐提高,当含氟单体达到 80% 时,防油等级从 2 级提高到 6 级,该等级已经达到目前市场上食品等商品的包装防油要求.防油剂中的主要单体为甲基丙烯酸十二氟庚酯,是以氟原子

部分取代碳氢链上的氢原子,形成的聚合物为一种典型的低表面能物质. 由于氟元素是电负性最强的元素,氟原子非常难以被极化,使氟碳链极性比碳氢链更小,氟碳链相互间作用力更弱,使得氟碳链在水溶液中脱离水溶液的倾向更加强烈,在液/气界面上定向聚集排列成分子膜. 正是因为这种低极性,不但使氟碳链疏水,而且还具有疏油的特性,能够赋予纸张良好的防油特性^[10].

另外,聚乙烯醇的成膜性较强,在纸张表面形成一层膜屏障,与阳离子淀粉配合使用能阻止含氟防油剂向纸张内部渗透,提高氟基防油剂的作用效果.

2.2.2 动态接触角

液体对纸张表面的润湿情况可以用接触角来表示,当接触角 $\theta > 90^\circ$ 时表现为不润湿, $\theta < 90^\circ$ 时润湿,液滴滴入纸张表面铺展开来,接触角越大表明它的疏水效果越好^[9]. 以空白纸样(未施胶)和经含氟单体为 80%的防油剂样品施胶的防油纸为例,采用动态接触角测试仪测定了其接触角变化情况,结果如图 3 所示.

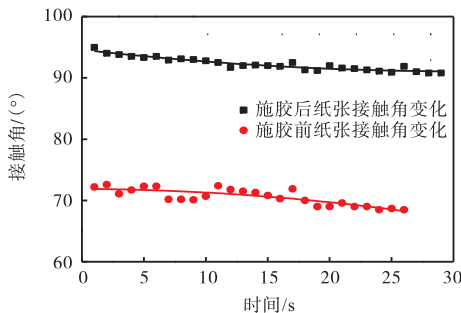


图 3 施胶前后动态接触角的对比

Fig. 3 Comparison of dynamic contact angle before and after sizing

由图 3 可以看出,施胶后纸张的接触角明显大于未处理纸样的接触角. 这是因为施胶剂中的含氟防油剂能够起到很好的防油防水的效果,且 AKD 也具有疏水性,将施胶剂涂布在纸张表面能够形成一层致密的防油防水薄膜,能够阻止水滴渗透到纸张内部,从而使得接触角增大. 施胶后的纸样,25 s 时接触角趋于稳定,仍在 90° 以上 (90.8°),而未施胶样品此时接触角仅为 67.5° ,且呈现出持续下降的趋势,可见施胶

表 3 含氟纸样与空白纸样及无防油剂纸样的物理性能

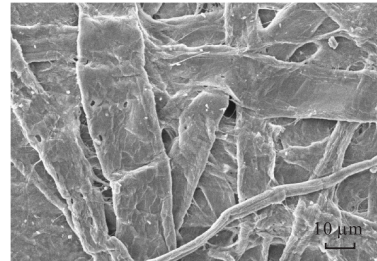
Tab. 3 Comparison of physical properties of fluoro pattern with blank pattern and fluorine free pattern

纸样	抗张指数/($N \cdot m \cdot g^{-1}$)	耐折度/次	耐破指数/($kPa \cdot m^2 \cdot g^{-1}$)	透气度/($\mu m \cdot Pa^{-1} \cdot s^{-1}$)
空白	41	39	3.52	2.10
无防油剂	77	205	5.09	0.22
含氟	78	250	5.90	0.19

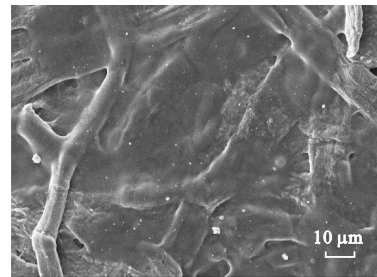
后样品具有优异的疏水疏油效果^[11-14].

2.2.3 施胶前后 SEM 分析

空白纸样(即未施胶)和经含氟单体为 80%的防油剂样品施胶的防油纸的表面的扫描电镜图如图 4 所示.



(a) 施胶前



(b) 施胶后

图 4 防油纸表面 SEM 图

Fig. 4 SEM diagram of oil-proof paper surface

从图 4 中可以明显看出,施胶前纸张的纤维连接比较稀疏,而经过含氟防油剂、阳离子淀粉、聚乙烯醇、AKD 施胶后的纸张纤维分布更加均匀,排列更加紧密,充分填充了细小孔隙,使纤维表面更加光滑. 因为防油剂具有防止油脂渗透到纸张的特性,含氟防油剂具有显著降低表面能的作用;阳离子淀粉可调节施胶剂的黏度,不但有利于涂布加工,而且可阻止施胶剂中的有效成分向纸页内部渗透;AKD 中性胶有防水的功能;聚乙烯醇具有优异的成膜特性,赋予纸张一层膜屏障,加入后可提高纸张的防水防油特性和改善纸张的物理性能^[16-17].

2.2.4 防油纸物理性能

空白纸样(即未施胶)、无防油剂纸样(未添加防油剂的施胶样品)和含氟纸样(经含氟单体为 80%的防油剂的施胶样品)的物理性能见表 3.

由表3可见:不论是无防油剂纸样还是含氟纸样,施胶后纸张的抗张指数、耐折度、耐破指数均有明显提高,但透气度显著降低。无防油剂纸样和空白纸样相比,力学性能的提高主要来源于施胶剂中的阳离子淀粉和聚乙烯醇的增强作用,抗张指数、耐折度和耐破指数分别提高了87.80%、425.64%和44.66%。当施胶剂中含有防油剂时,力学性能进一步提高,与空白样相比,抗张指数、耐折度和耐破指数分别提高了90.24%、541.03%和67.61%,这是因为防油剂的主要成分也是高分子物质,且单体中的甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵使其带有正电性,有利于纸页纤维与施胶剂之间的结合,纤维与膜之间的结合强度更加紧密,从而提高力学性能。

透气度的降低则主要是由施胶剂中的成膜物质造成的^[15]。施胶剂中的阳离子淀粉、聚乙烯醇以及防油剂中的丙烯酸酯类高分子物质均具有较好的成膜性质,施胶后会在纸张表面形成一层均匀的薄膜,阻塞或覆盖了原纸原有的孔隙,造成透气度的大幅降低,与空白纸样相比,透气度分别降低了89.52%和90.95%。

3 结 论

(1)以甲基丙烯酸十二氟庚酯为主要单体,加入甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯等其他单体,再加入乳化剂,以丙酮和水为混合溶剂,并加入引发剂引发聚合,可制备出乳白色泛蓝光的环保型含氟乳液。

(2)自制的防油剂中含氟单体参加了反应且所得乳液粒径分布均匀,分散性好,表现出良好的稳定性能。

(3)含氟单体为80%的防油剂、阳离子淀粉、聚乙烯醇和AKD以250:37:4:1的质量比混合涂布后,纸页防油等级达到6级,能够满足市场上药品、食品等商品的包装防油要求;接触角能够达到90.8°,提高了34.5%,具有较高的防水防油性能;同时施胶后纸张的抗张强度、耐折度、耐破度等物理性能也得到了提高,透气度降低。

参考文献:

- [1] 朱红祥,王双飞,杨崎峰. 纸张防油剂研究进展[J]. 纸和造纸,2003(S1):31-33.
- [2] 张杨,齐云涸,丁雪峰,等. 防油纸的生产[J]. 纸和造纸,2015,34(1):1-2.
- [3] 袁艳华,张锦盼,朱玉赢,等. 短氟碳链拒水拒油整理剂的合成及其应用[J]. 印染,2016,42(11):1-5.
- [4] 肖进新,邢航. 氟表面活性剂和氟聚合物(I):能、合成(生产)及应用概述[J]. 日用化学工业,2016,46(1):13-20.
- [5] Hwu H D, Lee Y D. Studies of alkali soluble resin as a surfactant in emulsion polymerization[J]. Polymer, 2000,41(15):5695-5705.
- [6] 蔡继权. 氟碳防水防油剂的研发进程[J]. 印染,2008,34(3):42-45.
- [7] 王健,杨瑞丰,刘彦军. 含氟丙烯酸酯防油剂的制备及在纸张表面施胶中的应用[J]. 中国造纸学报,2008,23(4):100-103.
- [8] 王健. 含氟丙烯酸酯共聚物的制备及性能研究[D]. 大连:大连工业大学,2008.
- [9] 李德军,刘军钰. 氟类抗油抗脂剂的作用机理及其应用[J]. 国际造纸,2003,22(5):51-53.
- [10] 朱红祥,王双飞,杨崎峰. 全氟烷基共聚物在纸张防油中的研究[J]. 涂料技术与文摘,2003,24(4):29-32.
- [11] 李培枝,杨晓武,罗巧丽,等. 全氟水性聚氨酯-聚丙烯酸酯纸张防油剂的制备及性能研究[J]. 功能材料,2013,44(17):2477-2480.
- [12] 李刚辉,阿尔吐克,何战友,等. 含氟无皂乳液纸张防油剂的制备及应用[J]. 中华纸业,2010,31(12):21-24.
- [13] 李智斌,樊增禄,毛宁涛,等. 含氟硅丙烯酸酯乳液的合成及拒水性能分析[J]. 纺织高校基础科学学报,2015,28(4):495-501.
- [14] 李晓伟,杨勇,张丽媛,等. 全氟短碳链拒水拒油剂的合成及其应用[J]. 印染,2014,40(2):34-36.
- [15] 王青,杨健,杨东元,等. 含氟乳液型纸张施胶剂的合成及作用机理[J]. 有机氟工业,2015(2):10-13.
- [16] 周文敏,李小瑞,李培枝,等. 全氟聚丙烯酸酯纸张防油剂的制备与应用[J]. 纸和造纸,2010,29(8):35-37.
- [17] Fukuda S, Chaussy D, Belgacem M N, et al. Characterization of oil-proof papers containing new-type of fluorochemicals Part 1: Surface properties and printability[J]. Applied Surface Science, 2013,277(14):57-66.

责任编辑:周建军